

Parasitäre Wärmeflüsse und Verunreinigungen in Reinstmetall-Fixpunktzellen der Internationalen Temperaturskala

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Phys.
Martin Fahr

geboren am 02.11.1978 in Spremberg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Reif

Gutachter: Dr. rer. nat. Steffen Rudtsch

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Vajen

Tag der mündlichen Prüfung: 24.06.2008

1 Kurzzusammenfassung

Die internationale Temperaturskala von 1990 wird im Bereich von $-38,8344^{\circ}\text{C}$ bis $961,78^{\circ}\text{C}$ neben dem Wasser- und dem Quecksilber-Tripelpunkt durch Schmelz- und Erstarrungstemperaturen von Reinstmetallen definiert. Die Unsicherheiten bei der Darstellung und Weitergabe der Basiseinheit Kelvin des Internationalen Einheitensystems in diesem Bereich (und somit auch der Einheit Grad Celsius und aller abgeleiteten Einheiten) werden dominiert von den Unsicherheiten der Realisierung dieser Fixpunkte und diese wiederum von einem Beitrag, der vom Einfluss in den Metallen gelöster Verunreinigungen herrührt und bis jetzt nur pauschal abgeschätzt wurde. Zwar wird versucht, noch reineres Fixpunktmetall zu verwenden, aber wesentliche Verbesserungen bezüglich der Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen können nur durch eine Korrektur dieser Beiträge erreicht werden. Voraussetzungen für diese Korrektur sind nicht nur eine chemische Spurenanalyse der Fixpunktmetalle mit Unsicherheiten und Detektionsgrenzen am aktuellen technischen Limit, sondern auch die Kenntnis der Auswirkungen jeder einzelnen Verunreinigung auf die Fixpunkttemperatur. Diese Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Konzentration der jeweiligen Verunreinigung wird auf Grund fehlender Kenntnisse im Bereich kleinster Konzentrationen von 10^{-9} bis 10^{-5} (mol/mol) experimentell durch gezielte Dotierung der Fixpunktmetalle bestimmt.

Um die dargestellten Probleme grundlegend zu lösen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Fixpunktzellendesigns entwickelt. Beide erlauben eine Messung und Kontrolle des Drucks der Gasatmosphäre und sind außerdem wiederverschließbar, wodurch sie eine chemische Analyse des Fixpunktmaterials ermöglichen, das sich in der Zusammensetzung wesentlich von dem unterscheiden kann, mit dem die Zelle befüllt worden ist. Während der eine Zelltyp für Kalibrierzwecke konstruiert worden ist und den herkömmlichen Zellen ähnelt, wurde der zweite Typ auf die Verwendung von deutlich weniger Fixpunktmetall hin optimiert, so dass er sich unter anderem gut für die erwähnten Dotierungsexperimente eignet.

Zunächst allerdings bringen die Veränderungen im Design gegenüber den üblichen Fixpunktzellen unvermeidlich eine Vergrößerung unerwünschter parasitärer Wärmeflüsse mit sich, welche als sogenannte thermische Effekte die gemessene Fixpunkttemperatur verfälschen. Diese fallen bei der angestrebten Verwendung von höchst reinem Fixpunktmetall relativ zu den anderen Einflussgrößen umso mehr ins Gewicht, deswegen wurde ihre Untersuchung zu einem weiteren Schwerpunkt der Arbeit. Dabei konnte ein Verfahren zur Quantifizierung und Korrektur und ein besseres Verständnis dieser Effekte entwickelt werden, welche für Metallfixpunktzellen jeder Bauart nützlich sind. Im Ergebnis liegen die Unsicherheiten bei den Messungen mit den verkleinerten Zellen unverändert im Bereich

weniger hundert Mikrokkelvin.

Die Zellen eignen sich daher sehr gut, die Beeinflussung der Phasenübergangstemperatur der Metallfixpunkte durch die Dotierung mit anderen Elementen im Konzentrationsbereich von 10^{-7} bis 10^{-5} zu bestimmen. Bevor dies abschließend auch experimentell mit Untersuchungen an ausgewählten binären Systemen gezeigt wird, werden thermodynamische Berechnungen dargestellt, die erstmals eine Vielzahl von möglichen Verunreinigungen in den Fixpunktzellen ausschließen, so dass sich nicht nur die Anzahl zu untersuchender möglicher Verunreinigungen in den Fixpunkten erheblich reduziert, sondern auch die Anzahl zu berücksichtigender Beiträge bei der angestrebten Korrektur der Fixpunkttemperaturen.

Alles in allem steht nun eine Methodik zur Verfügung, die Unsicherheit bei der Darstellung der internationalen Temperaturskala im industriell besonders wichtigen Bereich von -40°C bis 1000°C mindestens um den Faktor 3 zu reduzieren.

2 Inhaltsverzeichnis

1 Kurzzusammenfassung.....	1
3 Einleitung.....	6
4 Die Internationale Temperaturskala.....	9
4.1 Motivation.....	9
4.2 Temperaturbereiche der ITS-90.....	10
4.2.1 Zwischen 0,65 K und 5,0 K.....	10
4.2.2 Zwischen 3,0 K und dem Tripelpunkt des Neons.....	11
4.2.3 Zwischen dem Tripelpunkt von Wasserstoff und der Erstarrungstemperatur von Silber.....	11
4.2.4 Oberhalb des Erstarrungspunktes von Silber.....	13
4.3 Zusammenfassung.....	13
5 Theoretische Grundlagen der Metallfixpunkte.....	14
5.1 Einleitung.....	14
5.2 Einfluss des Druckes auf die Phasenübergangstemperatur.....	16
5.2.1 Gasdruck.....	16
5.2.2 Hydrostatischer Druck.....	17
5.3 Verunreinigungen.....	18
5.3.1 Einleitung.....	18
5.3.2 Fixpunktmetall als ideal verdünnte Lösung.....	19
5.3.3 Veränderung der Schmelztemperatur.....	22
5.3.4 Berechnung des Verteilungskoeffizienten aus Liquidus- oder Soliduskurve.....	24
5.3.5 Korrektur nach der SIE-Methode.....	29
5.3.6 Einfache Modelle zur Verunreinigungsverteilung.....	30
5.3.7 Modellierung einer realen Fixpunktzelle.....	32
5.3.8 Eingeschränkt gültige Korrektungsverfahren.....	33
5.4 Wärmetransport in der Fixpunktzelle.....	34
5.4.1 Stationäre thermische Effekte.....	34
5.4.2 Instationäre thermische Effekte.....	36
5.5 Weitere Effekte.....	36
5.5.1 Isotopenzusammensetzung.....	36
5.5.2 Gitterdefekte, Korngrenzen.....	37
5.6 Weitere Unsicherheitsbeiträge bei der Kalibrierung eines SPRT.....	37
5.6.1 Wärmetransport.....	37
5.6.2 Oxidation.....	38
5.6.3 Kristalldefekte und Verunreinigungen.....	38

5.6.4 Stromerwärmung.....	38
6 Fixpunktzellen.....	39
6.1 Aufbau und Verwendung.....	39
6.2 Herstellung	40
6.2.1 Vorbereitungen.....	40
6.2.2 Zusammenbau.....	41
6.2.3 Bemerkungen zur Verwendung.....	42
7 Wärmestrahlung an Tauchrohren.....	44
7.1 Einleitung.....	44
7.1.1 Motivation der Sandstrahlung der Tauchrohrinnenseite.....	45
7.2 Experiment.....	46
7.2.1 Sandstrahlung der Innenseite dünner Rohre.....	46
7.2.2 Messung des „light-piping“.....	47
7.2.3 Ergebnisse.....	48
7.3 Strahlwege im Tauchrohr.....	50
7.4 Experimentelle Schlussfolgerungen.....	52
7.5 Zusammenfassung.....	53
8 Untersuchungen der stationären thermischen Effekte.....	55
8.1 Einleitung.....	55
8.2 Experiment.....	57
8.3 Korrektur.....	61
8.4 Theoretischer Hintergrund.....	64
8.5 Auswirkung auf Immersionsprofile.....	69
8.6 Optimierung von Zelldesign und Ofenprofil.....	71
8.7 Untersuchungen der Phasengrenze, Initiierungseffekte.....	72
8.8 Zusammenfassung.....	78
9 Einfluss von Sauerstoff auf andere Verunreinigungen.....	80
9.1 Einleitung.....	80
9.2 Grundlagen der Thermodynamik der Redoxreaktion.....	81
9.3 Ermittlung der freien Standardreaktionsenthalpie.....	83
9.4 Abschätzung für die einzelnen Fixpunkte.....	87
9.5 Elementarer Sauerstoff.....	88
9.6 Gasförmige Reaktionsprodukte.....	93
9.7 Zusammenfassung der Berechnungsergebnisse.....	95
9.8 Experimentelle Belege.....	97
9.9 Diskussion.....	99
10 Dotierung von Fixpunktzellen.....	101

10.1 Grundlagen.....	101
10.2 Messmethode.....	103
10.3 Binäres System Indium-Magnesium.....	106
10.4 Binäres System Indium-Chrom.....	107
10.5 Binäres System Indium-Silber.....	109
10.6 Binäres System Indium-Kupfer.....	110
10.7 Binäres System Zinn-Indium.....	112
10.8 Binäres System Zink-Silber.....	114
10.9 Zusammenfassung.....	117
11 Glossar	118
12 Literaturverzeichnis.....	120
13 Anhang A.....	127
14 Anhang B.....	128

3 Einleitung

Dem unbedarften Besucher der Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“ am deutschen metrologischen Staatsinstitut, der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), wozu ich mich in den ersten Wochen sicher zählen durfte, muss eine Fixpunktdarstellung zunächst wie eine äußerst triviale Angelegenheit vorkommen - schließlich sind Schmelz- und Erstarrungsvorgänge omnipräsent, und wird zum Beispiel der Gefrierpunkt von Wasser meist schon im Physikunterricht der Schule demonstriert.

Hat man sich jedoch mit der Zeit an die Anforderungen von Wissenschaft und Industrie bezüglich der Reproduzierbarkeit und der Unsicherheiten gewöhnt, muss eine exakte Fixpunktdarstellung umgekehrt als äußerst unrealistisch erscheinen. Zu mannigfaltig sind die unterschiedlichen zu berücksichtigenden Einflüsse und deren vielfache Wechselwirkungen untereinander - wird doch in einer Metall-Fixpunktzelle nicht eine einzelne Temperatur dargestellt, wie die Gibbssche Phasenregel verspricht, sondern ein kontinuierlicher Temperaturbereich, der sowohl räumlich als auch zeitlich verteilt ist. Dieser wird zudem durch Wärmekapazitäten und Wärmeleitung verschmiert sowie durch Wärmeableitung verfälscht, so dass bei der Realisierung eines reproduzierbaren Wertes sogar zwischen Erstarrungs- und Schmelztemperatur unterschieden werden muss, obwohl und gerade weil nur das thermodynamische Gleichgewicht von flüssiger und fester Phase (bei konstantem Druck) durch eine einzige Temperatur gekennzeichnet ist.

Zudem sind die Ansprüche an die Arbeitsmittel außerordentlich hoch. Das macht eine Temperaturskala mit kleinen realisierten Unsicherheiten nicht nur zur Voraussetzung für Verbesserungen auf verschiedensten anderen Gebieten in Wissenschaft und Technik (Warum eine weltweit einheitliche, stabile und reproduzierbare Temperaturskala für die moderne Gesellschaft nicht nur nützlich, sondern unverzichtbar ist, wird in [1] beschrieben.¹⁾), sondern gleichzeitig durch ihre hohen Ansprüche auch zur Motivation für die Weiterentwicklung in anderen Disziplinen. Dazu gehören derzeit die elektrische Mess- und Regelungstechnik für die Widerstandsmessung der Thermometer und die Regelung der Thermostate, die Herstellung von Reinstmetallen mit einer relativen Gesamtverunreinigungskonzentration von weniger als 1 ppm und deren chemische Analyse mit Unsicherheiten im ppb-Bereich. Zum einen soll die vorliegende Arbeit die Grundlage liefern, von diesen Entwicklungen in der Zukunft profitieren zu können, zum anderen soll sie nichtsdestotrotz einen Beitrag leisten, davon unabhängige Verbesserungen bei der

1 Wer darüber hinaus Zweifel an der Notwendigkeit eines Internationalen Einheitensystems mit kleinen Unsicherheiten hat, mag sich vielleicht vom alten Testament inspirieren lassen. Dort steht im 3. Buch Mose: [19.35] Ihr sollt nicht unrecht handeln im Gericht, mit der Elle, mit Gewicht, mit Maß; [19.36] Rechte Waage, rechtes Gewicht, rechter Scheffel und rechtes Maß sollen bei euch sein; ich bin der HERR, euer Gott, der euch aus Ägyptenland geführt hat.

Realisierung der Fixpunkte zu erreichen.

Da sich die verschiedenen zu berücksichtigenden Aspekte bei der Fixpunktdarstellung oft wechselseitig bedingen, gibt es bei der Reihenfolge der Darstellung leider keinen „Königsweg“. Beispielsweise muss man den Aufbau einer Fixpunktzelle kennen, um typische Probleme identifizieren zu können, umgekehrt sind diese maßgeblich für das Design der Fixpunktzellen. So konnte nur versucht werden, die Menge der Verweise soweit wie möglich zu reduzieren.

Kapitel 4 stellt zunächst die Prinzipien der internationalen Temperaturskala am Beispiel der aktuellen ITS-90 vor, um den Hauptgegenstand dieser Arbeit, die metallischen Temperaturfixpunkte, in den übergeordneten Zusammenhang einordnen zu können. Die Skala gliedert sich in verschiedene Temperaturbereiche, deren wichtigster in Bezug auf wissenschaftliche und technische Anwendungen der zwischen $0,01^{\circ}\text{C}$ und $961,78^{\circ}\text{C}$ ist, und neben dem Tripelpunkt von Wasser und dem Schmelzpunkt von Gallium auf den Erstarrungspunkten der Metalle Indium, Zinn, Zink, Aluminium und Silber (jeweils als Reinstmaterial) beruht. Deren physikalische Grundlagen werden im darauffolgenden Kapitel beschrieben, und dabei auch, wie bestimmte Einflüsse, welche die Fixpunkttemperaturen beeinflussen, korrigiert werden können. Erst Kapitel 6 beschreibt die entwickelten Fixpunktzellen, die als zukünftige Normale der PTB gedacht sind, deren Design, das sich zu einem wesentlichen Teil aus den Überlegungen im vorherigen Kapitel ergibt, und deren Herstellung.

Ausgestattet mit all diesen Grundlagen kann der Leser dann die übrigen Kapitel angehen, die verschiedene während meiner Promotionszeit bearbeitete Themenkomplexe nacheinander behandeln, soweit sie sich trennen ließen: zunächst die thermischen Effekte, dann die Verunreinigungen.

Im Einzelnen beschäftigt sich Kapitel 7 mit der Verhinderung des Wärmeaustausches durch Wärmestrahlung im Tauchrohr der Fixpunktzellen, welcher die Fixpunkttemperatur oberhalb des Zinn-Fixpunktes signifikant verfälschen kann, wohingegen das anschließende Kapitel 8 zeigt, wie der Einfluss der Wärmeleitung auf die Fixpunktdarstellung gemessen und korrigiert werden kann. Die erhaltenen Resultate belegen, dass das Thema bisher offenbar unterschätzt wurde, weshalb davon auszugehen ist, dass den sogenannten thermischen Effekten in nächster Zeit mehr Aufmerksamkeit gewidmet wird [2].

Das neunte Kapitel befasst sich mit Redoxvorgängen in der Fixpunktzelle auf Grund des oft vorhandenen Sauerstoffs. In der Folge können etliche Elemente des Periodensystems als gelöste Verunreinigungen in den Metallfixpunkten ausgeschlossen werden, da sie schon bei geringsten Konzentrationen als Oxid ausfallen. Als Folge dieses bisher nicht beachteten thermodynamischen Zusammenhangs ergibt sich eine notwendige

Präzisierung für die Anwendung der sogenannten SIE²-Methode zur Korrektur³ des Einflusses von den im Fixpunktmetall gelösten Verunreinigungen.

Im abschließenden zehnten Kapitel sollen exemplarisch Messungen dargestellt werden, bei denen der Einfluss einzelner Verunreinigungen auf die Fixpunkttemperatur bei sehr kleinen Konzentrationen <10 ppm bestimmt wird, womit auch die Richtigkeit der Aussagen im vorhergehenden Kapitel bestätigt wird. In diesem Zusammenhang wird der für diese Messungen eigens entwickelte neue Fixpunktzelltyp vorgestellt, der im Vergleich zu herkömmlichen Fixpunktzellen mit einer auf weniger als 1/4 reduzierten Menge Fixpunktmetalls ähnlich gut reproduzierbare Temperaturwerte liefert.

Bekanntermaßen sind gute Arbeitsbedingungen eine notwendige Voraussetzung für eine gelungene Dissertation. Daher an dieser Stelle meinen herzlichen Dank an die gesamte Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“ der PTB, die mich auf vielfältigste Art unterstützt hat. Ganz besonderer Dank gilt meinem ebenso unermüdlichen wie verständnisvollen Betreuer Dr. Steffen Rudtsch, der eine gleichfalls produktive wie vertrauensvolle Atmosphäre geschaffen und wie kein anderer zur Arbeit beigetragen hat. Der „Chefetage“, namentlich Dr. Joachim Fischer und Dr. Erich Tegeler ist zu danken, da sie mir vielfach den Rücken freigehalten haben.

Neben den bis jetzt genannten haben sich bei der Durchsicht des Manuskripts verdient gemacht: Frau cand. biochem. Andrea Beil, meine Eltern, denen ich auch sonst zu vielerlei Dank verpflichtet bin, und Dipl.-Phys. Sebastian Eckert. Bei praktischen Fragen geholfen haben Frau Antje Aulich, die bei der Durchführung einiger Experimente unerlässlich war, sowie Dr. Dieter Heyer, der scheinbar für jedes technische Problem eine Lösung parat hat. Zudem danke ich meinen ehemaligen französischen Kollegen am LNE in Trappes, vor allem meinem dortigen Betreuer Ronan Morice, die den viermonatigen Gastaufenthalt genauso angenehm wie interessant gemacht haben.

Als Gutachter dieser Arbeit fungieren neben Dr. Steffen Rudtsch die Herren Prof. Dr. Jürgen Reif und Prof. Dr. Klaus Vajen, denen ich hiermit für ihre freundliche Unterstützung danken möchte.

Zu danken ist nicht zuletzt der DFG, die im Rahmen des Projektes mit der Nummer RU 1218/2-1 Teile der Ausrüstung finanziert hat.

Meine fast vier Jahre dauernde Promotionsphase wurde von einem traurigen Ereignis überschattet, dem Verlust eines sehr geschätzten Menschen, meines Großvaters. Ihm sei diese Arbeit gewidmet, er hätte sich sicher sehr darüber gefreut.

² sum of the individual estimates, siehe Abschnitt 5.3.5

³ „Korrektur“ ist der Terminus der Metrologen für eine Korrektur.

4 Die Internationale Temperaturskala

4.1 Motivation

In diesem Abschnitt soll zunächst die Frage beantwortet werden, warum bei der Temperatur, als einer der Basis-Größen des Internationalen Einheitensystems, zwischen zwei Skalen unterschieden wird, einer thermodynamischen einerseits und einer sogenannten „Internationalen Temperaturskala“ andererseits, deren aktuellste Form die aus dem Jahre 1990, die ITS-90, ist.

Die thermodynamische Temperaturskala in der aktuellen Fassung ist durch die Definition der Basiseinheit Kelvin im Jahre 1968 festgelegt worden. Die Formulierung lautete: „The kelvin, unit of thermodynamic temperature, is the fraction $1/273.16$ of the thermodynamic temperature of the triple point of water.“ [3] Der dort implizite Bezug auf natürlich vorkommendes Wasser wurde im Jahr 2005 dahingehend weiter präzisiert, dass das von der IUPAC definierte Standardozeanwasser (VSMOW) [4] als Referenz für die Isotopenzusammensetzung festgelegt worden ist [5],[6].

Ausgehend von dieser Definition und der Temperatur als einer intensiven Größe benötigt man zur Realisierung dieser thermodynamischen Temperaturskala Verfahren zur Interpolation (zwischen dem absoluten Nullpunkt der Temperatur und dem Tripelpunkt des Wassers) beziehungsweise zur Extrapolation (oberhalb des letzteren). Solche Messgeräte, die eine fundamentale Beziehung zwischen der Temperatur und einer weiteren, jeweils zu bestimmenden Größe nutzen, nennt man primäre Thermometer. Als solche sind zum Beispiel Rauschthermometer, Gesamt- oder spektrale Strahlungsthermometer und akustische oder Dielektrizitätskonstanten-Gasthermometer in Gebrauch, wobei mit den meisten dieser Verfahren gegenwärtig relative Unsicherheiten von nicht weniger als 10^{-5} bei erheblichem Aufwand für eine Einzelmessung verbunden sind [7]. Dem gegenüber stehen Temperaturfixpunkte, insbesondere Schmelz-, Erstarrungs- und Tripelpunkte, die zur Zeit relative Unsicherheiten von zum Teil weniger als $5 \cdot 10^{-7}$ realisieren [8], bei einem weitaus reduzierten Aufwand gegenüber den primären Verfahren, selbst wenn man zusätzlich berücksichtigt, dass Interpolationsinstrumente nötig sind, um die Temperaturwerte zwischen den Fixpunkten zu realisieren.

Dies führt zu der Situation, dass Temperaturmessungen relativ zu Temperaturfixpunkten, also nicht direkt auf die thermodynamische Temperaturskala zurückgeführt, gleichzeitig besser reproduzierbar und mit weniger Aufwand verbunden sind als die thermodynamische Skala. Indem man diese Temperaturfixpunkte an der thermodynamischen Temperaturskala kalibriert, das heißt, indem man die thermodynamischen Temperaturen dieser Fixpunkte möglichst genau bestimmt, schafft man die „Internationale Temperatur-

skala“, welche die Vorteile beider Welten verbindet, einerseits die gute Reproduzierbarkeit, andererseits eine möglichst gute Nähe zur thermodynamischen Skala. Dabei wird in Kauf genommen, dass die Fehler bei der Bestimmung der Fixpunktwerte zu systematisch falschen Temperaturen führen. Messwerte auf Grund der Internationalen Temperaturskala können aber später nachträglich auf eine mittlerweile besser darstellbare thermodynamische Skala zurückgeführt werden. Eben solche Verbesserungen sind dann die jeweilige Grundlage einer gelegentlich aktualisierten Temperaturskala, deren Fixpunktwerte mit zunehmend kleineren Unsicherheiten bestimmt werden, in die aber auch neue Fixpunkte oder Interpolationsinstrumente aufgenommen werden können.

Ohne eine exakte Prognose für die weitere Entwicklung der beiden Skalen abgeben zu können, lässt sich durch eine schneller fortschreitende Entwicklung und die Neuentwicklung primärthermometrischer Verfahren eine Bedeutungsverschiebung zu Gunsten der thermodynamischen Skala vermuten. Die Tendenz deutet sich schon an beiden Enden der Temperaturskala an. So erreichen im Bereich tiefer Temperaturen ($<20\text{ K}$) Gasthermometer derzeit auch relative Unsicherheiten von etwa 10^{-6} [7], und sind damit ähnlich gut reproduzierbar wie die Fixpunkte in diesem Bereich, wenngleich bei höherem messtechnischen Aufwand. Im Bereich hoher Temperaturen $>1100^{\circ}\text{C}$ steht die Entwicklung von Fixpunkten erst am Anfang [9]. Auch die zu erwartende Neudefinition des Kelvin über die Boltzmann-Konstante statt des Wasser-Tripelpunkts, und damit letztendlich über verschiedene primärthermometrische Verfahren, würde dieser Entwicklung weiteren Ausdruck verleihen ([10],[11]). Dennoch ist zu erwarten, dass die Fixpunkte ihre herausragende Bedeutung als transportable und stabile Normale zur Sicherung einer weltweiten Einheitlichkeit und zeitlichen Stabilität der realisierten Temperaturskala für lange Zeit beibehalten werden.

4.2 Temperaturbereiche der ITS-90

Die Definition der Skala über mehrere Fixpunkte erfordert interpolierende Instrumente, mit denen dazwischen liegende Temperaturwerte dargestellt beziehungsweise gemessen werden. Für die Internationale Temperaturskala werden dazu je nach Temperaturbereich verschiedene Messinstrumente verwendet, die eine Unterteilung der Skala gestatten.

Im folgenden soll kurz die aktuelle Skala, die ITS-90, „The International Temperature Scale of 1990“, vorgestellt werden, die im Jahr 1989 durch das CIPM, das „Comité International des Poids et Mesures“, festgelegt wurde [12].

4.2.1 Zwischen 0,65 K und 5,0 K

In diesem Bereich sind Temperaturwerte T_{90} definiert durch den Dampfdruck von ^3He und

^4He , gemäß der folgenden Formel:

$$T_{90}/\text{K} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i [(\ln(p/\text{Pa}) - B)/C^i] \quad (4.2.1)$$

Die Werte für die Konstanten wurden mittels Messungen mit primären Thermometern bestimmt und können jeweils für ^3He und ^4He der ITS-90 entnommen werden [12].

4.2.2 Zwischen 3,0 K und dem Tripelpunkt des Neons

In diesem Temperaturbereich sind die Werte von T_{90} definiert durch ein Konstantvolumen-Gasthermometer, mit ^3He und ^4He als Füllgas, das an drei Temperaturfixpunkten kalibriert wird, dem Tripelpunkt des Neons, der zu 24,5561 K festgelegt wurde, dem Tripelpunkt von Wasserstoff (im thermodynamischen Gleichgewicht der beiden Isomere) bei 13,8033 K und einer weiteren frei wählbaren Temperatur aus dem Temperaturbereich von 0,65 K bis 5,0 K, die gemäß Abschnitt 4.2.1 dargestellt wird.

Dann gilt im Bereich von 4,2 K bis zum Tripelpunkt des Neons die Interpolation der Werte der Temperatur aus denen des Druckes p :

$$T_{90} = a + bp + cp^2 \quad (4.2.2)$$

Die Werte für a , b und c ergeben sich aus den drei Kalibrierpunkten.

Im Bereich tieferer Temperaturen muss die Abweichung des Verhaltens des Heliums von dem eines idealen Gases berücksichtigt werden, daher wird für den Bereich von 3,0 K bis zum Neon-Tripelpunkt folgende Interpolationsformel verwendet:

$$T_{90} = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90}) \cdot N/V} \quad (4.2.3)$$

Dabei kennzeichnet N/V die Anzahl der Heliumatome pro Volumeneinheit. Die Funktionen $B_x(T_{90})$, wobei x das verwendete Heliumisotop kennzeichnet, also entweder 3 oder 4 ist, sind wieder in der ITS-90 festgelegt, wo auch weitere Einzelheiten zu diesem Temperaturbereich ausgeführt sind [12].

4.2.3 Zwischen dem Tripelpunkt von Wasserstoff und der Erstarrungstemperatur von Silber

In diesem Bereich werden unterschiedliche Typen von Platinwiderstandsthermometern eingesetzt, die an verschiedenen Untermengen der Fixpunkte in Tabelle 4.1 kalibriert werden, entsprechend jeweils einem bestimmten gewünschten Temperaturbereich des Thermometers. Dabei dienen diese Fixpunkt-Untermengen nicht nur der Erleichterung bei der Kalibrierung (damit man ein Thermometer nicht im gesamten Temperaturbereich kalibrieren muss, wenn es nur für einen kleinen Bereich benötigt wird), sie sind zum Teil auch nötig, da es aus messtechnischer Sicht nicht sinnvoll ist, ein einzelnes Thermometer im gesamten Temperaturbereich zu verwenden. Stattdessen werden verschiedene

Thermometertypen verwendet, die auf die jeweiligen Anforderungen hin optimiert sind. Der Temperaturbereich, in dem das jeweilige Standardplatinwiderstandsthermometer die Skala repräsentiert, entspricht normalerweise genau dem Bereich, der von den definierenden Fixpunkten aufgespannt wird – mit einer Ausnahme: ein Thermometer für den in der Tabelle mit „2“ gekennzeichneten Bereich darf nur im Temperaturbereich zwischen den Tripelpunkten von Neon und Wasser benutzt werden, wird aber auch am Tripelpunkt von Wasserstoff kalibriert. Die Ursache hierfür ist das etwas komplizierter zu modellierende Verhalten des Thermometerwiderstands im Bereich tiefer Temperaturen, so dass zusätzliche Kalibrierpunkte notwendig sind. Für den Bereich „1“ muss ein Thermometer zusätzlich zu den angegebenen Fixpunkten noch an zwei weiteren Temperaturen kalibriert werden, die in der Nähe von 17 K und 20 K liegen müssen.

Fixpunkt	T/K	$\theta/^{\circ}\text{C}$	Temperaturbereich und definierende Fixpunkte										
			1 ¹⁾	2 ²⁾	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tripelpunkt von Wasserstoff	13,8033	-259,3467	x	x									
Tripelpunkt von Neon	24,5561	-248,5939	x	x									
Tripelpunkt von Sauerstoff	54,3584	-218,7916	x	x	x								
Tripelpunkt von Argon	83,8058	-189,3442	x	x	x	x							
Tripelpunkt von Quecksilber	234,3156	-38,8344	x	x	x	x							x
Tripelpunkt von Wasser	273,16	0,01	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Schmelzpunkt von Gallium	302,9146	29,7646										x	x
Erstarrungspunkt von Indium	429,7485	156,5985								x	x		
Erstarrungspunkt von Zinn	505,078	231,928					x	x	x	x			
Erstarrungspunkt von Zink	692,677	419,527					x	x	x				
Erstarrungspunkt von Aluminium	933,473	660,323					x	x					
Erstarrungspunkt von Silber	1234,93	961,78					x						
Erstarrungspunkt von Gold	1337,33	1064,18											
Erstarrungspunkt von Kupfer	1357,77	1084,62											

Tabelle 4.1: die Fixpunkte der ITS-90 und die Temperaturbereiche für Standardplatinwiderstandsthermometer, Erklärungen: 1) zwei weitere Temperaturwerte in der Nähe von 17 K und 20,3 K sind erforderlich, 2) realisierter Temperaturbereich des Thermometers erstreckt sich nur vom Tripelpunkt des Neons bis zum Tripelpunkt des Wassers

Die Interpolation erfolgt mit Hilfe einer Referenzfunktion, die das durchschnittliche beziehungsweise zu erwartende Verhalten eines Widerstandsthermometers aus Reinstplatin modelliert, und einer Abweichungsfunktion, die dem Temperaturbereich respektive

den gewählten Fixpunkten angepasst ist, das konkrete Verhalten des einzelnen Platinwiderstandsthermometers beschreibt und mittels der Fixpunkte bestimmt wird. Diese Funktionen beziehen sich alle auf den sogenannten Widerstandsbeiwert W , der das Verhältnis der Widerstände des Platins bei der Temperatur T_{90} und am Tripelpunkt des Wassers ist:

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273,16\text{ K})} \quad (4.2.4)$$

Da die Qualität der *dargestellten* Temperaturskala von der Güte der Interpolation abhängt, also von dem Interpolationsinstrument, dem Platinwiderstandsthermometer, dürfen nur solche Thermometer zugelassen werden, die bestimmte Kriterien erfüllen. Es ist bekannt, dass die relative Abhängigkeit des Widerstands des Platins von der Temperatur mit zunehmender Verschmutzung abnimmt. Weil ein Mindestanstieg dieser Kurve so die Reinheit des Platins sichert, fordert die ITS-90, dass die Platinthermometer, je nach Messbereich, mindestens eine der beiden folgenden Gleichungen erfüllen:

$$W(T_{\text{Ga}}) \geq 1,11807 \quad (4.2.5)$$

$$W(T_{\text{Hg}}) \leq 0,844235 \quad (4.2.6)$$

Für Temperaturmessungen oberhalb des Aluminium-Fixpunkts müssen die Thermometer außerdem die folgende Bedingung erfüllen:

$$W(T_{\text{Ag}}) \geq 4,2844 \quad (4.2.7)$$

4.2.4 Oberhalb des Erstarrungspunktes von Silber

Oberhalb von $961,78^\circ\text{C}$ wird die ITS-90 nicht mehr über den elektrischen Widerstand von Platin sondern über das Plancksche Strahlungsgesetz realisiert, mit dem die Skala mittels einer der drei Erstarrungspunkte von Silber ($961,78^\circ\text{C}$, $1234,93\text{ K}$), Gold ($1064,18^\circ\text{C}$, $1337,33\text{ K}$) oder Kupfer ($1084,62^\circ\text{C}$, $1357,77\text{ K}$) als Referenz extrapoliert wird.

4.3 Zusammenfassung

Die Metall-Fixpunkte bilden neben dem Wassertripelpunkt die Grundlage für den wichtigsten Temperaturbereich der ITS-90. Da letzterer mit Unsicherheiten im Bereich von deutlich unter $100\text{ }\mu\text{K}$ realisiert werden kann, erstere jedoch mit Unsicherheiten deutlich darüber (außer Gallium), hängt die Verbesserung der Darstellung der Temperaturskala entscheidend von Verbesserungen bei der Fixpunktdarstellung ab.

5 Theoretische Grundlagen der Metallfixpunkte

Die adäquate Beschreibung des Phasenänderungsprozesses in einer Fixpunktzelle bedarf der Kenntnis einer Vielzahl von Effekten, von denen hier die wichtigsten dargestellt werden sollen.

5.1 Einleitung

Um die verschiedenen Mechanismen und Einflussgrößen zu verstehen, benötigt man zunächst ein grobes Bild von einer Fixpunktmessung, deren Prinzip hier in aller Kürze dargestellt wird. Zur besseren Vorstellung werden auch konkrete Zahlen genannt, die aber nur Anhaltspunkte und keinesfalls verbindlich sind.

Nebestehende Abbildung 5.1 zeigt schematisch die Funktionsweise einer Fixpunktmessung. In einem Grafitcontainer mit einem Tauchrohr für das Platinwiderstandsthermometer (Sensor etwa 4 cm lang, Durchmesser maximal 6 mm, Thermometerhals mind. 45 cm lang) befinden sich etwa 140 ml Fixpunktmetall (zwischen 0,3 kg und 2 kg). Diese Fixpunktzelle wiederum, umgeben von einem schützenden Container aus Stahl oder Quarz, befindet sich zur eigentlichen Messung in einem Hochtemperaturthermostaten

geeigneter Abmessungen. Der Widerstand des Thermometers wird mit einer elektrischen Messbrücke bestimmt, deren Auflösung zwischen 10^{-7} und 10^{-8} liegt.

Zur Realisierung eines Erstarrungspunktes schmilzt man das Fixpunktmaterial zunächst bei mindestens 5 K über der Fixpunkttemperatur auf. Wird dann die Temperatur des Thermostaten auf einen Wert wenige Kelvin unterhalb der Fixpunkttemperatur gesenkt, erhält man mittels des Thermometers einen Temperaturverlauf, der im Prinzip wie der in Abbildung 5.2 aussieht. Dabei fällt die gemessene Temperatur zunächst mit einer Geschwindigkeit von mehreren Kelvin pro Stunde, bedingt durch die gleichmäßige Abgabe von Wärmeenergie. Wenn die Fixpunkttemperatur erreicht ist, setzt die Erstarrung aber nicht sofort ein, sondern erst wenn - abhängig vom Fixpunktmetall, dessen

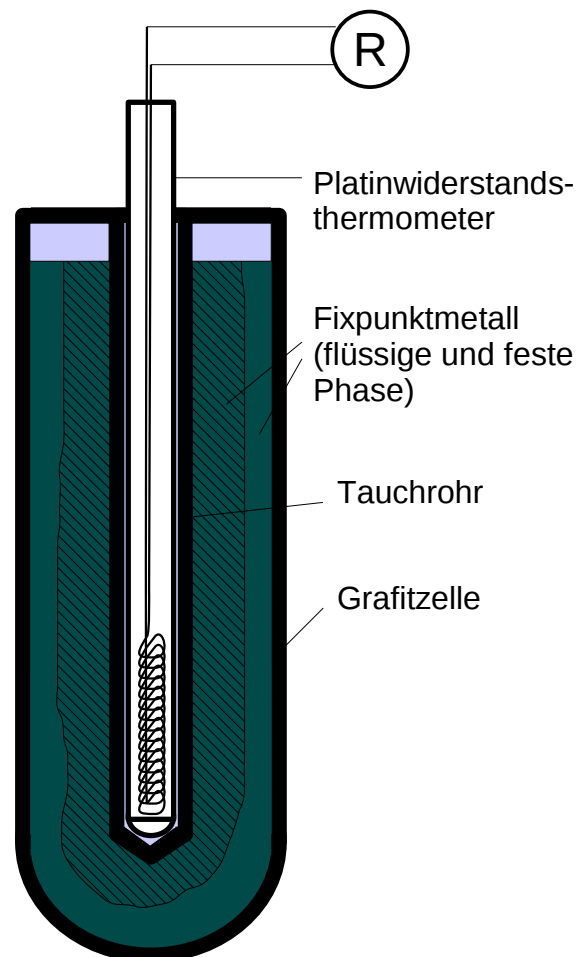


Abbildung 5.1: prinzipieller Aufbau eines Metallfixpunktes

Verunreinigungen und der Oberfläche der Grafitzelle - eine bestimmte noch tiefere Temperatur unterschritten ist. Bis dahin liegt eine unterkühlte Schmelze vor, die erst durch das Entstehen von Nukleationskeimen kristallisieren kann. Der Erstarrungsprozess selbst läuft dann in der sogenannten Rekaleszenzphase zunächst sehr schnell ab, und die frei werdende latente Wärme erhöht die Temperatur, bis die Fixpunkttemperatur erreicht ist. Auf diesem Niveau verharrt sie dann im Bereich weniger Tausendstel Kelvin einige Stunden lang, man spricht von einem Erstarrungsplateau. Nach aktuellen Erkenntnissen ist das Maximum in diesem Bereich der am besten reproduzierbare Temperaturwert, der daher die Fixpunkttemperatur definiert [13]. Erst wenn das gesamte Fixpunktmetall erstarrt ist, fällt die Temperatur wieder.

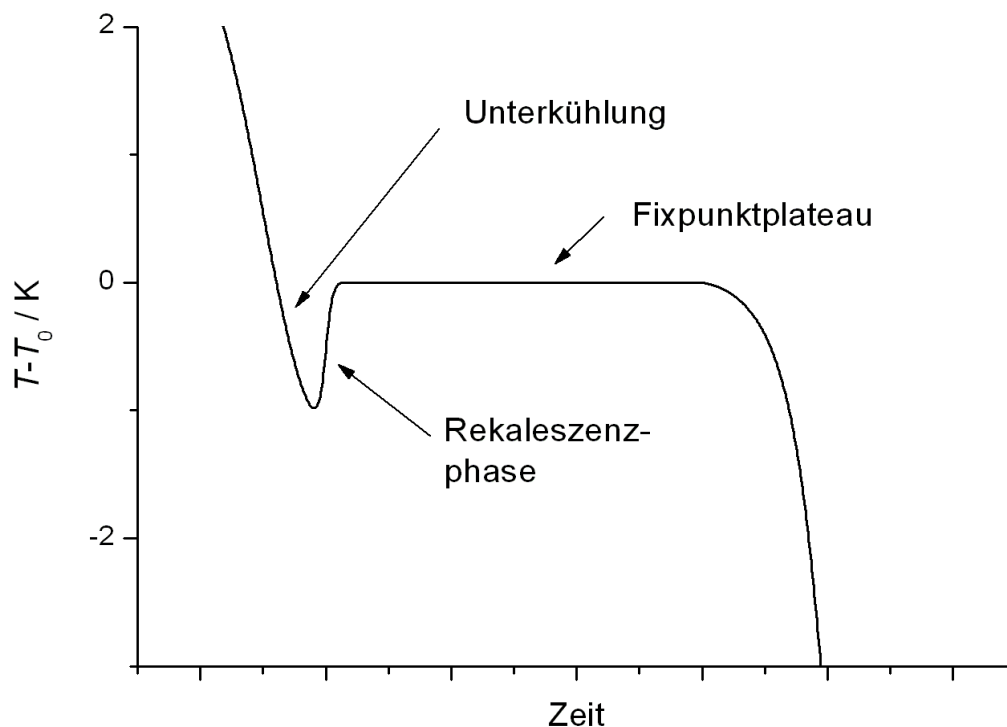


Abbildung 5.2: prinzipieller Temperaturverlauf während der Realisierung Erstarrungspunktes

Während des hier skizzierten Erstarrungsvorgangs gibt es nur eine Phasengrenze, die in Abbildung 5.1 angedeutet ist und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit von außen nach innen läuft. Besser reproduzierbare Temperaturwerte erreicht man durch die Erzeugung einer zweiten Phasengrenze um das Tauchrohr, indem man während der Unterkühlung das Thermometer für kurze Zeit durch einen kalten Stab ersetzt. Da man so auch den Beginn der Erstarrung erzwingen kann, wird dieser Vorgang Initiierung genannt, und der Phasenübergang „initiierte Erstarrung“, wenn eine terminologische Abgrenzung zu einer Erstarrung mit nur einer Phasengrenze erforderlich ist.

Analog zu dem hier beschriebenen Erstarrungsvorgang ergeben sich die Begriffe „Schmelzplateau“ und „Schmelzvorgang mit zweiter Phasengrenze“.

5.2 Einfluss des Druckes auf die Phasenübergangstemperatur

Die Temperatur eines Phasenübergangs, der mit Volumenänderung verbunden ist, hängt immer vom Umgebungsdruck ab. Dieser Zusammenhang wird durch die Gleichung von Clausius und Clapeyron beschrieben [14]:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{L}{T \Delta V_m} \quad (5.2.1)$$

(p ist hier der Druck, T die Temperatur, L die Umwandlungswärme, ΔV_m die Änderung des molaren Volumens.) Die Temperaturwerte der Metall-Fixpunkte der ITS-90 sind für den Standarddruck von $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ definiert [8], der durch eine Schutzgasatmosphäre realisiert wird. Abweichungen vom Normdruck werden durch eine Korrektur eliminiert. Zusätzlich berücksichtigt werden muss der hydrostatische Druck durch die aufgeschichtete Flüssigkeitssäule in der Fixpunktzelle, der eine höhenabhängige Temperatur der Phasengrenzschicht und eine notwendige weitere Korrektur der gemessenen Temperatur zur Folge hat.

5.2.1 Gasdruck

Da $\partial p / \partial T$ nur wenig vom Druck abhängt (siehe (5.2.1)), kann die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur linear genähert werden und die Korrektur gemäß der folgenden Gleichung erfolgen:

$$\Delta T_p = \frac{\partial T}{\partial p} \cdot (p - p_0) \quad (5.2.2)$$

Die Werte für $\partial T / \partial p$ sind mit einer Unsicherheit von maximal 1% bekannt, da sie leicht experimentell bestimmt werden können (siehe Abbildung 5.3). Alternativ könnten sie auch mittels Gleichung (5.2.1) berechnet werden. In der Definition der ITS-90 [12] und im Anhang A, auf Seite 127, sind die Zahlenwerte aufgeführt.

In offen betriebenen Fixpunktzellen ist der Druck p durch den Luftdruck im Labor vorgegeben, und weicht, abhängig vom Wetter, der Meereshöhe und dem Breitengrad, möglicherweise um mehr als 10 kPa vom Normdruck ab, was eine Korrektur in der Größenordnung von mehreren 100 μK

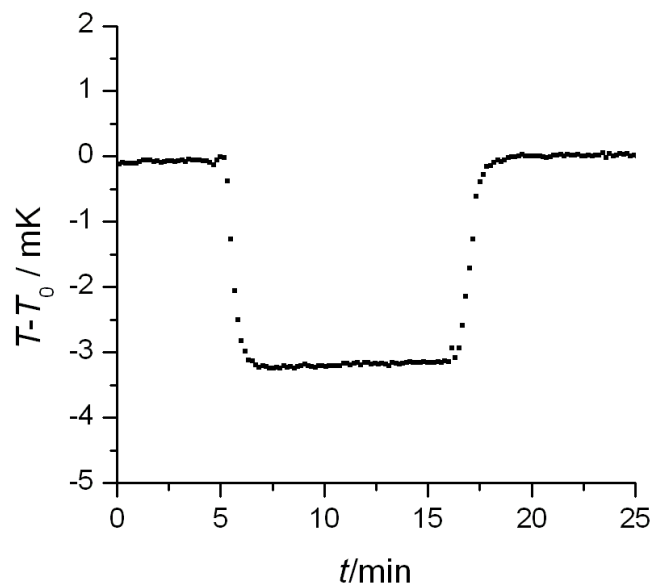


Abbildung 5.3: Druckabhängigkeit des Zinn-Fixpunktes. Die zeitweilige Reduktion des Druckes von p_0 auf 0 Pa senkt die Fixpunkttemperatur um etwa 3,3 mK.

nach sich zieht.

Bei Zellen mit kontrollierbarem und messbarem Druck genügt eine Bestimmung des Druckes mit einer Unsicherheit von 0,1 kPa, um den Beitrag des Gasdrucks zur Unsicherheit der Fixpunkttemperatur auf eine Größenordnung von 10 μK zu beschränken.

5.2.2 Hydrostatischer Druck

Zusätzlich zum Gasdruck entsteht in dem flüssigen Fixpunktmetall ein hydrostatischer Druck, der linear mit der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Fixpunktzelle zunimmt. Im thermodynamischen Gleichgewicht würde der Phasenübergang also in vertikaler Richtung ablaufen mit einer horizontalen Grenzfläche. Durch die endliche Geschwindigkeit und die Ausdehnung der Phasengrenze über einen größeren Höhenbereich kommt es stattdessen zur Ausbildung eines vertikalen Temperaturprofils. Abbildung 5.4 zeigt ein Beispiel.

Linearisiert kann dies entsprechend Gleichung (5.2.2) so dargestellt werden:

$$\Delta T_h = -\frac{\partial T}{\partial h} \cdot (h_0 - h_{\text{Thm}}) = \frac{\partial T}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial h} \cdot (h_0 - h_{\text{Thm}}) \quad (5.2.3)$$

Dabei ist h_0 die Höhe des Flüssigkeitsspiegels in der Zelle, während h_{Thm} die Höhe des Temperaturfühlers in der Zelle ist.

Auf Grund der geometrischen Ausdehnung des sensiblen Bereichs eines typischen Standard-Platin-Widerstandsthermometers muss dazu die Höhe des „thermischen Schwerpunkts“ des Sensors angesetzt werden, das ist die Höhe des Phasengrenzenabschnitts, der eine Temperatur hat, die mit der vom Thermometer gemessenen übereinstimmt. Da das Temperaturprofil im Thermometertauchrohr mit dem Temperaturprofil der Phasengrenze (unter Vernachlässigung von Wärmeverlusten, siehe Abschnitt

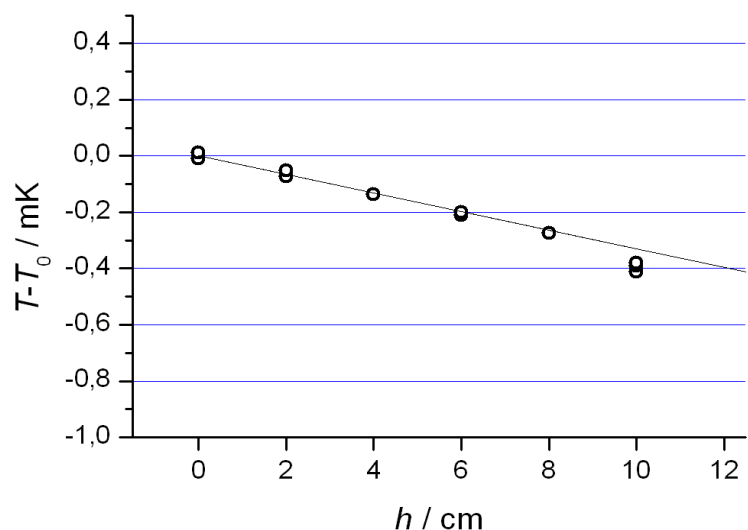


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom hydrostatischen Druck beim Indium-Fixpunkt. Gezeigt wird die gemessene Temperatur, wenn das Thermometer in bestimmter Höhe h über seiner tiefsten Position sitzt. Der theoretische Abfall von $33 \mu\text{K}/\text{cm}$ (durchgezogene Linie) wird nur auf den ersten 6 cm eingehalten, darüber kommt zusätzlich die Wärmeableitung zum Tragen.

5.4.1 und Kapitel 8) praktisch identisch ist [15], kann man in guter Näherung den geometrischen Mittelpunkt des Sensors für die Berechnung der Höhendifferenz verwenden.

Den Übergang zwischen den beiden Darstellungen in der Gleichung (5.2.3) leistet die Höhenabhängigkeit des hydrostatischen Drucks in der Zelle:

$$\frac{\partial p}{\partial h} = -\rho_L g \quad (5.2.4)$$

Die resultierenden Werte für $\partial T / \partial h$ sind ebenso wie die oben diskutierten im Zusammenhang mit der Definition der ITS-90 [12] und hier im Anhang A, auf Seite 127, aufgelistet.

Bedingt durch die Thermometerkonstruktion fallen einerseits liegende Zellgeometrien aus und müssen die Zellen andererseits Mindestlängen von etwa 20 cm aufweisen [8]. Die Korrektur des Einflusses durch den hydrostatischen Druck liegt deswegen typischerweise im Bereich von 0,1 mK bis zu einigen Millikelvin.

Die Bestimmung der Füllhöhe kann direkt am erstarrten Fixpunkt erfolgen oder alternativ rechnerisch, wenn das Volumen des Schmelztiegels und die Menge des Fixpunktmetalls ausreichend genau bekannt sind. Dabei muss unbedingt die Volumenänderung des Tiegelmateri als und des Fixpunktmetalls durch Erwärmung - und im letzteren Fall zusätzlich durch die Phasenumwandlung - berücksichtigt werden. Die Unsicherheit der Höhendifferenz in Gleichung (5.2.3) beträgt dann in den meisten Fällen wenige Millimeter, während der Koeffizient (Gleichung (5.2.4)) mit einer Unsicherheit von etwa 1 % bekannt ist. Die resultierende Unsicherheit der Korrektur beträgt so wenige 10 µK.

5.3 Verunreinigungen

5.3.1 Einleitung

Bei den meisten Metall-Fixpunkten sind derzeit die Verunreinigungen des Fixpunktmetalls für den größten Anteil der Unsicherheit der Temperaturdarstellung verantwortlich. Das liegt nicht zuletzt daran, dass eine Korrektur dieses Einflusses bis heute nicht befriedigend möglich ist. Erst die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Spurenanalytik gestatten eine Bestimmung der Konzentration der Verunreinigungen im Fixpunktmetall mit ausreichender Genauigkeit, so dass jetzt vermehrt deren Herkunft und Auswirkungen untersucht werden können. Erst die Arbeiten in den kommenden Jahren werden eine Korrektur ermöglichen, deren Grundlagen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden sollen.

Bei der mathematischen Darstellung in diesen Abschnitten wurde, abweichend von der üblichen Praxis in der Thermometrie, die Problematik der Verteilung der Verunreinigungen von der Frage des Einflusses (der so bestimmten Konzentration) der Verunreinigungen auf die Temperatur des Phasenübergangs getrennt. Für erstere werden verschiedene Diffusions- und Konvektionsmodelle erörtert, für letztere müssen Entropie und Enthalpie diskutiert werden. Durch die Kombination der Modelle aus den beiden Abschnitten, also denen für die Verteilung und denen für die daraus resultierende Temperaturabweichung,

ergeben sich dann die üblichen Darstellungen für den theoretischen Einfluss gelöster Verunreinigungen auf die zeitliche Temperaturentwicklung während einer Fixpunktmessung.

Dass die zwei Aspekte des Verhaltens der Verunreinigungen nicht nur zusammenwirken, sondern notwendig voneinander abhängen, wird der Verteilungskoeffizient k zeigen, der sowohl in den Formeln für die Verteilung (über die er definiert ist), als auch in denen für die Temperaturerhöhung oder -erniedrigung vorkommt.

5.3.2 Fixpunktmittel als ideal verdünnte Lösung

Verunreinigungen im Fixpunkt können gelöst im Fixpunktmittel oder ausgefällt vorliegen. Der thermodynamische Antrieb der Ausfällung ist die Gitterenthalpie der ausgefällten Phase, der Antrieb der Lösung sind die Lösungsenthalpie und die (in der Regel) gestiegene Entropie durch die Verteilung im Fixpunktmittel [16].

In dem stark vereinfachten Modell einer idealen Lösung sind die Wechselwirkungen zwischen gleichen und verschiedenen Teilchen sowohl des Lösungsmittels als auch des gelösten Stoffes gleich [17], und somit auch die eben erwähnten Größen Gitterenthalpie und Lösungsenthalpie. Damit bleibt nur die Entropie als treibendes Potential und daraus resultiert ein einseitiges Bestreben der Verunreinigungen nach vollständiger Lösung, was aber zum Beispiel für Ionensubstanzen oder organische Stoffe im metallischen Lösungsmittel im Allgemeinen ungünstig ist.

Das zweite idealisierte Lösungsmodell auf dem Gebiet der physikalischen Chemie ist die sogenannte ideal verdünnte Lösung. Liegen die gelösten Teilchen in so kleiner Konzentration vor, dass sie keinesfalls miteinander wechselwirken können (oder zumindest fast nie), reduziert sich die Beschreibung des Verhaltens der flüssigen Phase auf die Wechselwirkungen der Lösungsmittelteilchen untereinander und zwischen Lösungsmittel und dissoziierten Teilchen. In der Folge sind bestimmte thermodynamische Größen unabhängig von der Verdünnung der Lösung oder allgemeiner von der Konzentration der gelösten Substanzen. Die gelösten Stoffe können also als voneinander unabhängig angenommen werden.

Man definiert die partielle molare Enthalpie eines Stoffes „A“ als die Änderung der Enthalpie der Lösung bei Hinzufügung von 1 mol der Substanz [16]:

$$H_A = \frac{\partial H_{\text{gesamt}}}{\partial n_A} \quad (5.3.1)$$

(Der Buchstabe „ H “ kennzeichnet hier Enthalpie und molare Enthalpie gleichermaßen.)

Dann ist die partielle molare Enthalpie des Lösungsmittels unabhängig von der Konzentration der gelösten Substanzen, ebenso wie die molare Enthalpie des Gelösten. Erstere ist daher sogar gleich der der reinen Phase. Die Abbildung 5.5 veranschaulicht

diese Zusammenhänge. Um die partielle molare Enthalpie einer Komponente zu bestimmen, fügt man in einem Gedankenexperiment eine (infinitesimal) kleine Menge an Atomen dieses Typs hinzu und berechnet den Differenzenquotienten aus Enthalpieänderung und zugefügter Stoffmenge.

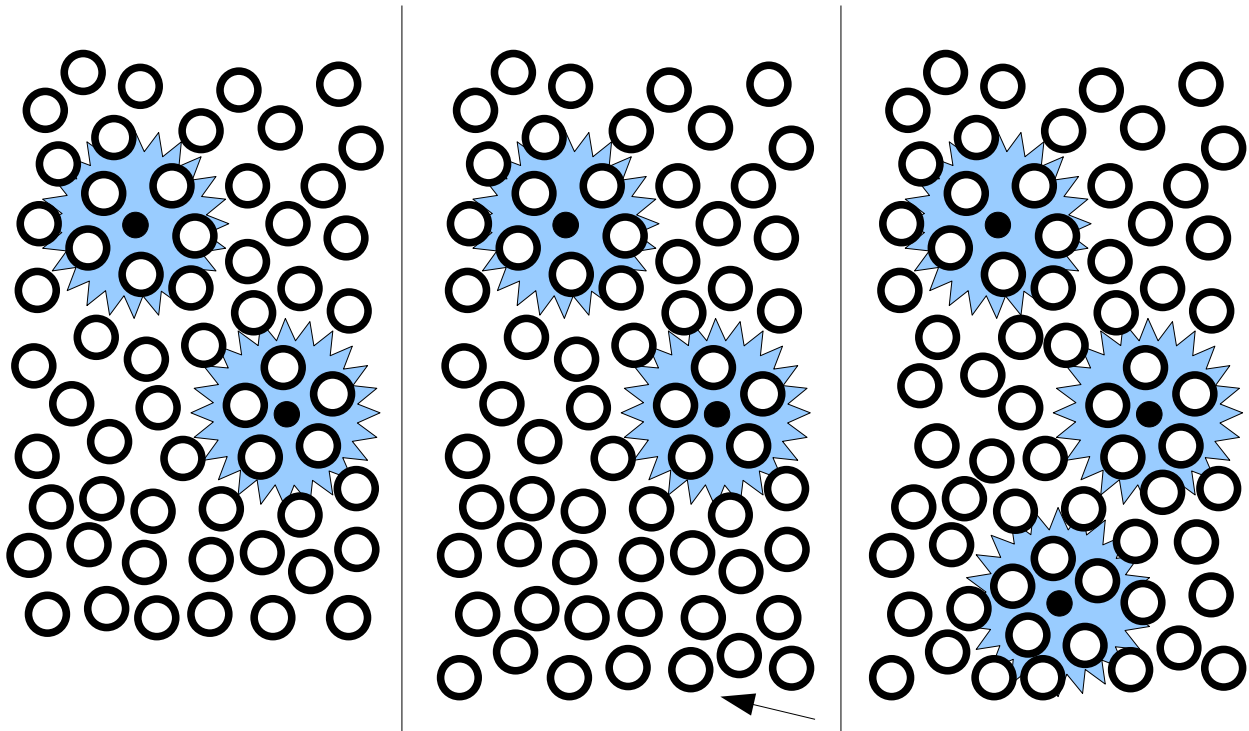


Abbildung 5.5: links: Eine vereinfachte Darstellung der Verhältnisse in einer ideal verdünnten Lösung: wenige fremde Teilchen (schwarz) werden durch die Atome des dominierenden Materials (weiß) weitestgehend voneinander abgeschildert. (Man beachte, dass die Fremtteilchen hier verhältnismäßig dicht gepackt sind. Die Verunreinigungskonzentration beträgt in der dargestellten 2D-Lösung mehrere Prozent; fasst man die Darstellung als Schnitt durch ein 3D-System auf, betrüge sie immer noch etliche Promille.)

Mitte: Fügt man zusätzliche Atome des Lösungsmittels hinzu, wird ihre unmittelbare Umgebung ausschließlich aus ebensolchen Teilchen bestehen, da die Umgebung der Fremdatome (im Bild farblich markiert) schon besetzt ist. Folglich ist deren molare Enthalpie gleich der der reinen Phase.

Rechts: Fügt man zusätzliche Teilchen der Verunreinigung hinzu, ändert sich die Gesamtenthalpie um einen jeweils gleichen Betrag, da eine stets gleiche Menge der dominierenden Substanz zusätzlich in den Einflussbereich der Fremdatome geraten, sich im Bereich der übrigen Teilchen aber nichts ändert. Erst, wenn die Konzentration der Verunreinigung so groß ist, dass die Einflussbereiche zu überlappen beginnen, ist eine Abweichung von diesem Zusammenhang zu erwarten.

Wegen der Annahme einer ideal verdünnten Lösung ist der von den Fremdatomen beeinflusste Bereich vollständig mit Wirtsatomen ausgefüllt. Fügt man unter diesen Umständen Wirtsatome hinzu, müssen diese entweder in einem Bereich lokal absolut reinen Materials eingelagert werden oder andere Wirtsatome aus dem Wirkungsbereich der Fremdatome verdrängen. Die Enthalpiebilanz im zweiten Fall ist mit der im ersten identisch und damit gleich der bei der Zugabe von Atomen zur reinen Substanz.

Aus der Konstanz der molaren Enthalpie der gelösten Stoffe ergibt sich direkt das sogenannte Henrysche Gesetz, das besagt, dass deren Dampfdruck p_A proportional zur

Konzentration x_A in der (ideal verdünnten) Lösung ist:

$$\frac{p_A}{p_0} = h x_A \quad (5.3.2)$$

h nennt man die Henrysche Konstante. Über das chemische Potential der (als ideale angenommenen) Gasphase ergibt sich daraus [16]:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln h x_A \quad (5.3.3)$$

(μ° kennzeichnet hier das chemische Potential der reinen Substanz, R die ideale Gaskonstante.)

In einer ideal verdünnten Lösung dissoziieren zwar theoretisch alle Verunreinigungen, aber nur bis zu einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration, die sich, wie bereits erwähnt, aus Lösungsentropie und -enthalpie ergibt, wobei die Verunreinigung in die Phase geht, in der sie die niedrigere (resultierende) freie Enthalpie hat. Ist diese in der Lösung geringer, ist von fast vollständiger Dissoziation auszugehen, ist sie in einer separaten Phase geringer, ist die Substanz praktisch unlöslich.

Dabei muss Lösung oder Dissoziation nicht notwendig Zerlegung in Atome heißen. Organische Substanzen oder zusammengesetzte Ionen können unzerlegt in Lösung gehen (zum Beispiel ist Methan in Kryofixpunkten metrologisch relevant [18]). Bei höheren Temperaturen werden allerdings all diese zunehmend instabil, so dass in Metallfixpunkten in der Regel von atomaren Verunreinigungen ausgegangen werden kann. Leider lässt sich das derzeit nur schwer überprüfen. Denn während Lösungen mit flüchtigem Lösungsmittel per Gaschromatografie analysiert werden können und eine Massenspektroskopie zumindest Hinweise auf Molekülstrukturen liefert, entsprechen Analysen von Metallen auf Grund der energieintensiven Aufspaltung immer einer Elementanalyse, zum Beispiel bei GD-MS (Glow discharge mass spectrometry), ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) oder NAA (Neutron activation analysis).

Diesen Abschnitt abschließend soll nun noch abgeschätzt werden, in welchem Konzentrationsbereich typischerweise ideal verdünnte Lösungen bei Fixpunktmetallen zu erwarten sind, das heißt, unterhalb welcher Konzentration die dissoziierten Teilchen der Verunreinigung praktisch nicht mehr miteinander wechselwirken, sondern nur noch mit den Atomen des Fixpunktmetalls. Dann lässt sich das Verhalten der (dünnen) Lösung einheitlich auf das Verhalten einzelner Fremdteilchen in dem sonst homogenen Medium zurückführen, und dann müssen statt eines Fixpunktmetalls, das mit einer Vielzahl von Elementen kontaminiert ist, lediglich die binären Systeme aus Fixpunktmetall und Verunreinigungselement diskutiert werden.

Maßgeblich für diese Abschätzung ist die relative Größe der Fremdteilchen (die Packung im Kristallgitter wird hier vernachlässigt). Sind diese kleiner als die Atome des Fixpunktmetalls, so haben wir es mit einem Metallgitter mit eingelagerten Fremdatomen zu tun.

Nimmt man an, dass diese ab einem Abstand von mindestens 4 Atomdurchmessern (des Fixpunktmetalls) sicher nicht mehr miteinander wechselwirken, erhält man für diesen Fall in einem einfachen kubischen Gitter eine Maximalkonzentration x von:

$$x < (1/5)^3 \approx 0,8\% \quad (5.3.4)$$

Sind die Fremdatome aber größer, können relativ viele kleine Atome (der Grundsubstanz) (mit dem Radius r) an einem Fremdatom (mit dem Radius R) angelagert werden. Nimmt man nun eine Grenze von 10 Schichten von Atomen des Fixpunktmetalls an, kommt maximal 1 Fremdteilchen auf ein Volumen der Größe $(2 \cdot (R + 10r))^3$, in dem normalerweise etwa $(2 \cdot (R + 10r))^3 / (2r)^3$ Atome des Fixpunktmetalls Platz hätten. Folglich gilt in diesem Fall:

$$x < \frac{8r^3}{8(R+10r)^3} = \frac{1}{(R/r+10)^3} \quad (5.3.5)$$

Die möglichen Extreme von Atomradien erhält man zum Beispiel von [19] oder [14] mit Fr: $\sim 0,27$ nm, Cs: 0,266 nm, H: 0,0373 nm, O: 0,060 nm). Das größtmögliche Verhältnis ist damit etwa 7,2 (Edelgase ausgenommen). Folglich ist:

$$x < \frac{1}{(7,2+10)^3} \approx 0,02\% \quad (5.3.6)$$

Insgesamt lässt sich hier eine obere Grenze für die Konzentration einer ideal verdünnten Phase von etwa 10^{-4} angeben. Das heißt unterhalb dieser Konzentration gleicht das Verhalten einer Phase immer dem der reinen Phase. Diese Argumentation kann auch auf nichtkristalline Aggregatzustände angewandt werden, da diesbezüglich keine speziellen Voraussetzungen gemacht wurden.

Hier muss aber noch angemerkt werden, dass die Ausschließbarkeit von Phasen im Randbereich eines Phasendiagramms nicht ebenso das Vorhandensein von ausgezeichneten Punkten ausschließt, insbesondere von eutektischen oder peritektischen Punkten. Es lässt sich aber daraus schließen, dass es zwischen der randnahesten Phase und dem Rand des Diagramms nur einen solchen Punkt geben kann. Dazwischen kann sicher ein glatter Verlauf angenommen werden.

Eine Einschränkung zu der Argumentation bilden verschiedene Gittertypen, die eventuell energetisch extrem eng beieinander liegen. Dann könnten die Auswirkungen der Fremdteilchen auf Entfernungen von mehr als einigen Atomdurchmessern eventuell noch eine Rolle spielen. Dieser Fall ist allerdings sehr unwahrscheinlich.

5.3.3 Veränderung der Schmelztemperatur

Die Ursache für die Änderung der Schmelztemperatur durch die im Fixpunktmetall gelösten Verunreinigungen ist letztendlich, dass sich diese je nach chemischer Beschaffenheit bevorzugt in der flüssigen oder in der festen Phase des Metalls lösen.

Durch dieses thermodynamische Bestreben führt eine zunehmende Gesamtkonzentration der Verunreinigung folglich zu einer Bevorzugung der entsprechenden Phase insgesamt, also zu einer Änderung der Phasenübergangstemperatur. Die Richtung dieser Änderung lässt sich aus dem Prinzip von Le Chatelier [20] ableiten. Reichert sich die Verunreinigung in der flüssigen Phase an, so wird sich deren Volumen vergrößern, um die Konzentration zu verringern. Soll also das ursprüngliche Gleichgewicht aus fester und flüssiger Phase trotz höherer Gesamtkonzentration der Verunreinigung erhalten bleiben, muss sich notwendig die Phasenübergangstemperatur verringert haben. Umgekehrt erhöht sich die Gleichgewichtstemperatur, wenn die Verunreinigung die feste Phase bevorzugt.

Im Allgemeinen können sich aber die Verunreinigungsteilchen in der flüssigen Phase wesentlich besser (energetisch, räumlich) einordnen als in einem festen Kristallgitter, was zu einem weiteren Raoultischen Gesetz führt, dem für die Schmelzpunktniedrigung [21]. Bei dessen Herleitung wird vorausgesetzt, dass die Verunreinigungen in der festen Phase völlig unlöslich sind, woraus sich die Schmelzpunktniedrigung berechnen lässt, die unabhängig von den beteiligten Teilchensorten wird [22],[20]. Es gilt dann der folgende Zusammenhang für die Temperatur als Funktion der Konzentration der Verunreinigung, der auch van't-Hoffsche Gleichung genannt wird:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{RT_0^2}{L} \quad (5.3.7)$$

(R - ideale Gaskonstante, T_0 - Schmelztemperatur, L - Schmelzwärme, x - Konzentration der Verunreinigung). Sie ist letztendlich nur ein Spezialfall der noch folgenden Gleichung (5.3.13), die später hergeleitet wird und daher hier nicht weiter begründet werden soll.

Obwohl sich etliche Lösungen, insbesondere organische, aber auch einige der hier betrachteten hochreinen Metalle gut mit diesem Raoultischen Gesetz beschreiben lassen, gibt es einige andere, die von diesem Verhalten erheblich abweichen. An dem Idealfall lässt sich weiterhin erkennen, dass eine Lösung im Gegensatz zu einem reinen Stoff nicht einen Schmelzpunkt sondern ein Schmelzintervall hat. Denn wenn die Verunreinigung in der festen Phase unlöslich ist, muss sie sich während einer fortlaufenden Erstarrung zunehmend im verbleibenden flüssigen Volumen anreichern und durch die zunehmende Konzentration die Fixpunkttemperatur immer weiter verschieben.

In vielen binären Systemen kann jedoch ein Teil der Verunreinigung in der festen Phase gelöst werden. Man definiert daher verallgemeinernd einen Verteilungskoeffizienten k , der das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht ist (zum Beispiel [23]):

$$k = \frac{x_S}{x_L} \quad (5.3.8)$$

Damit gilt aber nicht mehr der eindeutige Zusammenhang zwischen der Phasen-

übergangstemperatur eines Systems und der Konzentration x der Verunreinigung. Stattdessen kann man jeder Konzentration zwei Temperaturwerte zuordnen, oder jeder Temperatur zwei Konzentrationen. Man stellt diesen Zusammenhang in einem Phasendiagramm dar. Die Soliduslinie gibt an, bei welcher Konzentration und Temperatur eine feste Phase schmilzt, und die Liquiduslinie steht entsprechend für das Erstarren einer flüssigen Phase. Befindet sich die Temperatur eines Systems mit der Konzentration x oberhalb der Liquiduslinie, ist es also flüssig, unterhalb der Soliduslinie ist es fest. Liegt sie dazwischen, muss das System aus beiden Phasen zusammengesetzt sein.

Die Darstellung eines Phasenübergangs im Gleichgewicht soll nun beispielhaft mittels Abbildung 5.6 nachvollzogen werden, in der ein Schmelzvorgang eines Reinstoffes mit einer Konzentration x_0 einer Schmelzpunkt-erhöhenden Verunreinigung (also $k > 1$) skizziert ist. Das Gesamtsystem beginnt im flüssigen Zustand und wird langsam abgekühlt. Sobald es bei der Temperatur T_1 die Liquiduslinie erreicht, beginnt sich festes Material mit der Verunreinigungskonzentration $x_0 \cdot k(T_1)$ abzuscheiden, wobei gleichzeitig die flüssige Phase an der Verunreinigung verarmt und die Gleichgewichtstemperatur absinkt. Die Anteile der beiden Phasen ergeben

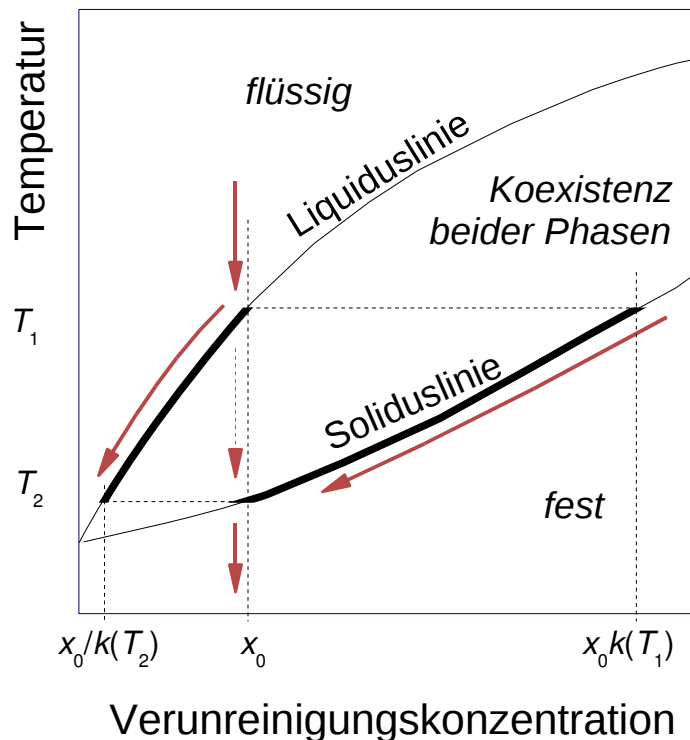


Abbildung 5.6: Phasenumwandlung im Phasendiagramm am Beispiel einer Schmelze eines binären System mit $k > 1$

sich so, dass die Gesamtkonzentration des Systems (wegen der Masseerhaltung) x_0 bleibt. Wird das System weiter abgekühlt, erreicht der Anteil der festen Phase schließlich 100% und das Gesamtsystem im Phasendiagramm die Soliduskurve (im Punkt (x_0, T_2)).

5.3.4 Berechnung des Verteilungskoeffizienten aus Liquidus- oder Soliduskurve

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, hängt die Schmelzpunktveränderung mit der Affinität einer Verunreinigung zur festen und zur flüssigen Phase des lösenden Fixpunktmetalls zusammen. Das Lösungsverhalten in den beiden Phasen wird aber ebenso durch

den Verteilungskoeffizienten beschrieben. Daraus entspringt in verdünnten Lösungen ein tiefgreifender Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten und den Anstiegen von Solidus- und Liquiduskurve, die nun m_S und m_L heißen sollen.

$$m_L = \frac{\partial T}{\partial x_L} \quad (5.3.9)$$

$$m_S = \frac{\partial T}{\partial x_S} \quad (5.3.10)$$

Dabei wird sich herausstellen, dass von den bis jetzt scheinbar drei unabhängigen Größen zu gegebenem Fixpunktmetall nur eine einzige frei wählbar ist (und so die Verunreinigung beziehungsweise deren Verhalten charakterisiert), und die anderen beiden Größen sich daraus ergeben, wenn man sich auf den schmalen Randbereich des Phasendiagramms beschränkt, wo wegen der kleinen Konzentrationen von einer ideal verdünnten Lösung ausgegangen werden kann und daher m_L , m_S und k konstant sind.

Denn es gilt neben (5.3.8) aus rein geometrischen Gründen (siehe Abbildung 5.7) ebenso:

$$k = \frac{m_L}{m_S} \quad (5.3.11)$$

Rechnerisch ist wegen der Linearität von Solidus- und Liquiduskurve sowie den Gleichungen (5.3.9) und (5.3.10):

$$k = \frac{x_S}{x_L} = \frac{\Delta T / m_S}{\Delta T / m_L} = \frac{m_L}{m_S} \quad (5.3.12)$$

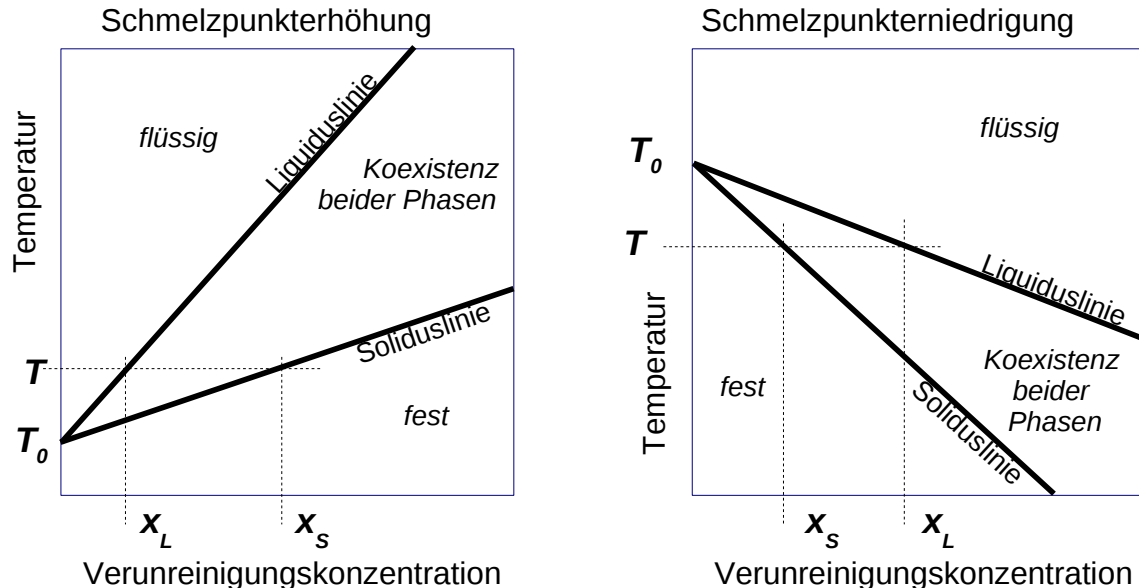


Abbildung 5.7: Typischer Randbereich eines binären Phasendiagramms, links: $k > 1$ und $m_L > m_S > 0$, rechts: $k < 1$ und $m_S < m_L < 0$

Die zweite Gleichung, die anschließend hergeleitet werden soll, lautet:

$$m_L = (k - 1) \frac{R T_0^2}{L} \quad (5.3.13)$$

Ein Spezialfall der Gleichung (5.3.13) für $k=0$, also für den Fall, dass sich die Verunreinigungen nur in der flüssigen Phase lösen, ist das Raoult'sche Gesetz (5.3.7).

Die Gleichung (5.3.13) ist für die Korrektur nach der SIE-Methode von Bedeutung, da sie es erlauben würde, aus anderen (eventuell besser zugänglichen) Daten die benötigten Informationen über die Schmelzpunktveränderung durch die gelösten Verunreinigungen zu erhalten [24]. Sie wird in [23] hergeleitet, allerdings unter der vollkommen unrealistischen Voraussetzung einer idealen Lösung. Wie sich herausstellen wird, gilt sie aber auch in ideal verdünnten Lösungen, weshalb die Gleichung hier im Folgenden für dieses wesentlich allgemeinere Modell hergeleitet wird, in Anlehnung an [22] und [25].

Dazu wird später die Aussage benötigt, dass das Raoult'sche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung für die Majorität einer ideal verdünnten Lösung gilt [17],[16], was zunächst bewiesen werden soll. Vorausgesetzt wird dazu, dass für die Minorität einer ideal verdünnten Lösung das sogenannte Henry'sche Gesetz gilt, das man schreiben kann:

$$\mu_{Ve} = \overset{\circ}{\mu}_{Ve} + RT \ln(h_{Ve}) + RT \ln(x_{Ve}) \quad (5.3.14)$$

Dabei ist das chemische Potential μ die molare partielle freie Enthalpie [14]:

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$$

$\overset{\circ}{\mu}$ kennzeichnet hier das chemische Potential der reinen Substanz, „Me“ bezeichnet die Majorität in der Lösung (das Fixpunktmetall), „Ve“ die Minorität (die Verunreinigung) und h ist die Henry'sche Konstante.

Partielle Ableitung von (5.3.14) nach x_{Ve} liefert daraus:

$$\frac{\partial \mu_{Ve}}{\partial x_{Ve}} = \frac{RT}{x_{Ve}} \quad (5.3.15)$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung lautet für das binäre System:

$$x_{Me} d\mu_{Me} + x_{Ve} d\mu_{Ve} = 0 \quad (5.3.16)$$

Damit gilt auch:

$$x_{Me} \frac{\partial \mu_{Me}}{\partial x_{Ve}} + x_{Ve} \frac{\partial \mu_{Ve}}{\partial x_{Ve}} = 0 \quad (5.3.17)$$

Setzt man (5.3.15) ein, ergibt das:

$$\frac{\partial \mu_{Me}}{\partial x_{Ve}} = -\frac{RT}{x_{Me}} \quad (5.3.18)$$

Da $dx_{Me} = -dx_{Ve}$ gilt, ist folglich:

$$\frac{\partial \mu_{Me}}{\partial x_{Me}} = \frac{RT}{x_{Me}} \quad (5.3.19)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Struktur wie Gleichung (5.3.15) und das chemische Potential des Fixpunktmetalls hat folglich dieselbe Darstellung wie das der Verunreinigung in Gleichung (5.3.14). Es gilt aber per definitionem für $x_{Me}=1$:

$$\mu_{Me} = \overset{\circ}{\mu}_{Me} \quad (5.3.20)$$

Also muss die „Henrysche Konstante“ der Majorität gleich 1 sein, und damit gilt für das chemische Potential des Fixpunktmetalls das gesuchte Raoult'sche Gesetz:

$$\mu_{\text{Me}} = \mu_{\text{Me}}^{\circ} + RT \ln(x_{\text{Me}}) \quad (5.3.21)$$

Indem man diese Gleichung sowohl auf die flüssige als auch auf die feste Phase anwendet, kann die Schmelzpunktänderung hergeleitet werden. Im thermodynamischen Gleichgewicht der beiden Phasen muss das Potential aller Komponenten in jeweils beiden Phasen gleich sein, also insbesondere:

$$\mu_{\text{Me,L}} = \mu_{\text{Me,S}} \quad (5.3.22)$$

Dabei kann man gemäß (5.3.21) schreiben:

$$\mu_{\text{Me,L}}(x_{\text{Me,L}}) = \mu_{\text{Me,L}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{Me,L}} \quad (5.3.23)$$

$$\mu_{\text{Me,S}}(x_{\text{Me,S}}) = \mu_{\text{Me,S}}^{\circ} + RT \ln x_{\text{Me,S}} \quad (5.3.24)$$

Die Konzentration des Metalls in den beiden Phasen ist aber nicht gleich, da sich in beiden Phasen unterschiedliche Mengen von Verunreinigungen befinden. Sei in der flüssigen Phase die Konzentration der Verunreinigung i jeweils $x_{\text{Ve-i,L}}$, dann gilt gemäß Gleichung (5.3.8) für die Konzentrationen in der festen Phase:

$$x_{\text{Ve-i,S}} = k_{\text{Ve-i}} x_{\text{Ve-i,L}} \quad (5.3.25)$$

Da die Summe aller Konzentrationen in einer Phase jeweils 1 sein muss, gilt:

$$x_{\text{Me,L}} = 1 - \sum_i x_{\text{Ve-i,L}} \quad (5.3.26)$$

und

$$x_{\text{Me,S}} = 1 - \sum_i k_{\text{Ve-i}} x_{\text{Ve-i,L}} \quad (5.3.27)$$

Fasst man die Gleichungen (5.3.22), (5.3.23), (5.3.24), (5.3.26) und (5.3.27) zusammen, erhält man:

$$\mu_{\text{Me,L}} - \mu_{\text{Me,S}} = RT \left(\ln \left(1 - \sum_i x_{\text{Ve-i,L}} \right) - \ln \left(1 - \sum_i k_{\text{Ve-i}} x_{\text{Ve-i,L}} \right) \right) \quad (5.3.28)$$

Da das chemische Potential identisch mit der molaren freien Enthalpie ist, lässt sich die linke Seite dieser Gleichung in Enthalpie und Entropie zerlegen, gemäß:

$$G = H - TS \quad (5.3.29)$$

Also:

$$\mu_{\text{Me,L}} - \mu_{\text{Me,S}} = \frac{\partial H_{\text{Me,L}}}{\partial n_{\text{Me,L}}} - \frac{\partial H_{\text{Me,S}}}{\partial n_{\text{Me,S}}} - T \left(\frac{\partial S_{\text{Me,L}}}{\partial n_{\text{Me,L}}} - \frac{\partial S_{\text{Me,S}}}{\partial n_{\text{Me,S}}} \right) \quad (5.3.30)$$

Für den Schmelzpunkt des reinen Metalls gilt folglich:

$$0 = \frac{\partial H_{\text{Me,L}}}{\partial n_{\text{Me,L}}} - \frac{\partial H_{\text{Me,S}}}{\partial n_{\text{Me,S}}} - T_0 \left(\frac{\partial S_{\text{Me,L}}}{\partial n_{\text{Me,L}}} - \frac{\partial S_{\text{Me,S}}}{\partial n_{\text{Me,S}}} \right) \quad (5.3.31)$$

Die molare Schmelzenthalpie ist definiert als:

$$L = \frac{\partial H_{\text{Me,L}}}{\partial n_{\text{Me,L}}} - \frac{\partial H_{\text{Me,S}}}{\partial n_{\text{Me,S}}} \quad (5.3.32)$$

Aus den letzten drei Gleichungen erhält man:

$$\dot{\mu}_{\text{Me,L}} - \dot{\mu}_{\text{Me,S}} = L - T \frac{L}{T_0} = L \frac{T_0 - T}{T_0} \quad (5.3.33)$$

Setzt man nun die Gleichungen (5.3.28) und (5.3.33) gleich, ergibt sich ein Ausdruck für die Temperaturabweichung der Schmelztemperatur von der des reinen Metalls:

$$1 - \frac{T_0}{T} = \frac{R T_0}{L} \cdot \left(\ln \left(1 - \sum_i x_{\text{Ve-}i,\text{L}} \right) - \ln \left(1 - \sum_i k_{\text{Ve-}i} x_{\text{Ve-}i,\text{L}} \right) \right) \quad (5.3.34)$$

Diese Formel beschreibt das Verhalten der Verunreinigungen, woraus man die exakten Anstiege der Liquiduskurven ableiten kann, da die Temperaturkurve im Bereich kleiner Konzentrationen linearisiert werden darf, wie an der Darstellung in der Gleichung (5.3.34) abgelesen werden kann:

$$m_{\text{Ve-}i,\text{L}} = \frac{\partial T}{\partial x_{\text{Ve-}i,\text{L}}} \quad (5.3.35)$$

Die Rechnung soll hier vereinfacht unter Benutzung einiger Näherungen dargestellt werden, um die gewünschte Form (5.3.13) zu erhalten.

Die beiden Logarithmen auf der rechten Seite von (5.3.34) lassen sich gut nähern gemäß

$$\ln(1+x) \approx x \quad \text{falls } |x| \ll 1 \quad (5.3.36)$$

Damit ist:

$$1 - \frac{T_0}{T} = \frac{R T_0}{L} \cdot \left(\sum_i k_{\text{Ve-}i} x_{\text{Ve-}i,\text{L}} - \sum_i x_{\text{Ve-}i,\text{L}} \right) = \frac{R T_0}{L} \cdot \left(\sum_i (k_{\text{Ve-}i} - 1) \cdot x_{\text{Ve-}i,\text{L}} \right) \quad (5.3.37)$$

Oder auch:

$$T - T_0 = \frac{R T T_0}{L} \cdot \left(\sum_i (k_{\text{Ve-}i} - 1) \cdot x_{\text{Ve-}i,\text{L}} \right) \quad (5.3.38)$$

Dann darf auf der rechten Seite der Gleichung (5.3.34) $T \approx T_0$ gesetzt werden, ohne dass sich der Wert wesentlich ändert. Daraus ergibt sich ganz allgemein mittels (5.3.35):

$$m_{\text{Ve-}i,\text{L}} = \frac{R T_0^2}{L} \cdot (k_{\text{Ve-}i} - 1) \quad (5.3.39)$$

Für nur eine Verunreinigung, also ein binäres System, gilt folglich:

$$m_{\text{L}} = (k - 1) \frac{R T_0^2}{L} \quad (5.3.40)$$

Damit gleichwertig gilt wegen (5.3.11):

$$m_{\text{S}} = \left(1 - \frac{1}{k} \right) \frac{R T_0^2}{L} \quad (5.3.41)$$

Die beiden Gleichungen gelten laut Herleitung uneingeschränkt für alle ideal verdünnten Lösungen bei hinreichend kleinen Abweichungen der Schmelztemperatur von derjenigen der reinen Phase. Sie erlauben, wie erwähnt, die Berechnung der Anstiege der Kurven im Phasendiagramm aus einem bereits experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten k oder umgekehrt die Berechnung von k aus dem experimentell bestimmten Anstieg der

Liquiduskurve m_L (siehe Messungen Kapitel 10) oder aus m_S . Es ergeben sich aber sogar Aussagen, wenn keine der drei Größen bekannt ist. Da der Verteilungskoeffizient k gemäß seiner Definition (5.3.8) prinzipiell nur positive Werte annehmen kann, erhält man für die Anstiege im Phasendiagramm die folgenden Einschränkungen:

$$m_L \geq -\frac{R T_0^2}{L} \quad (5.3.42)$$

$$m_S \leq \frac{R T_0^2}{L} \quad (5.3.43)$$

Diese Beschränkungen sind sehr nützlich, um unwahrscheinliche Kurven in Phasendiagrammen ausschließen zu können oder um Messdaten zu überprüfen.

5.3.5 Korrektur nach der SIE-Methode

Die Korrektur des Einflusses der Verunreinigungen auf die Fixpunkttemperatur beruht nun darauf, dass man zu gegebener Konzentration der Verunreinigung aus dem Phasendiagramm ablesen kann, um welchen Betrag die Temperatur von der des reinen Materials abweicht. Dabei macht man sich zu Nutze, dass die Kurven im Phasendiagramm im Randbereich kleinster Konzentrationen linearisiert werden dürfen, was sich unter anderem aus Abschnitt 5.3.4 ergibt. Damit ist:

$$\Delta T = x_L \cdot \frac{\partial T}{\partial x_L} = x_S \cdot \frac{\partial T}{\partial x_S} \quad (5.3.44)$$

Summiert man die Einzelbeiträge aller Verunreinigungen, erhält man die Korrektur nach der sogenannten „SIE-Methode“ („sum of the individual estimates“) [26],[13], wobei man sich aus historischen und praktischen Gründen nur auf die Konzentrationen in der flüssigen Phase bezieht (obwohl man ebenso gut die in der festen benutzen könnte).

$$T_0 = T - \sum_i x_{i,L} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_{i,L}} \quad (5.3.45)$$

Für diese Korrekturmethode benötigt man also sowohl Informationen darüber, welche Verunreinigungen in welcher Menge gelöst sind, als auch, wie diese sich auf die Fixpunkttemperatur auswirken, das heißt, den jeweiligen Anstieg der Liquiduskurve.

Chemische Analysen sind häufig mit Unsicherheiten größer als 100% oder zu hohen Detektionsgrenzen verbunden. Für die Liquiduskurven stehen oft keine gesicherten Daten zur Verfügung (mehr dazu in Kapitel 10). Hinzu kommt, dass in einigen Fällen die maximalen Löslichkeiten berücksichtigt werden müssen (vergleiche auch Kapitel 9).

Verhalten sich alle gelösten Verunreinigungen gemäß dem Raoult'schen Gesetz (Gleichung (5.3.7)), vereinfacht sich die Gleichung (5.3.45) erheblich:

$$T_0 = T + \frac{R T_0^2}{L} \cdot \sum_i x_{i,L} \quad (5.3.46)$$

Das ist allerdings nicht für alle binären Metallsysteme korrekt [27]. Bei den meisten

Fixpunktmetallen sind derzeit einzelne Verunreinigungen bekannt, welche sogar die Fixpunkttemperatur erhöhen, und so zu einer negativen Korrektur führen müssen. Dazu zählen die Fixpunkte von Zinn [27],[28],[29], Zink (siehe [30] oder Abschnitt 10.8), Aluminium [31] und Silber [32].

Daher werden schon immer alternative Möglichkeiten gesucht, den Einfluss der Verunreinigungen auf die Fixpunkttemperatur zu bestimmen und zu korrigieren. Solche Methoden beruhen darauf, dass die Temperaturabweichung durch die Verunreinigungen ebenso wie deren Konzentrationen während einer realen Fixpunktdarstellung nicht konstant sind und diese sich so bei der Fixpunktrealisierung offenbaren. Der folgende Abschnitt enthält die diesbezüglichen Details.

5.3.6 Einfache Modelle zur Verunreinigungsverteilung

Wie bereits angedeutet wurde, kommt es in einer Fixpunktzelle mit zunächst homogener Verunreinigungsverteilung zu einer An- und Abreicherung der einzelnen Elemente an der Phasengrenze, ausgedrückt durch ihren jeweiligen Verteilungskoeffizienten. Dies führt insbesondere bei Erstarrungsvorgängen zu makroskopischen Umverteilungen der gelösten Substanzen, was in der Metallurgie Seigerung genannt und bei Reinigungsverfahren wie der Zonenreinigung und der fraktionierten Erstarrung genutzt wird [33]. Zur Beschreibung werden unterschiedliche Modelle genutzt, von denen nun einige kurz vorgestellt werden.

Nimmt man zu jeder Zeit des Phasenübergangsprozesses thermodynamisches Gleichgewicht an, also perfekte Durchmischung in der festen und in der flüssigen Phase, so lässt sich die Verteilung einer Verunreinigung über ihre Anfangskonzentration x_0 und den Anteil des geschmolzenen Materials beschreiben. Es gilt dann, wenn man die Temperaturabhängigkeit von k [34] vernachlässigt:

$$x_0 = x_L F + (1 - F) x_S = x_L F + (1 - F) k x_L \quad (5.3.47)$$

wobei F den Anteil des flüssigen Materials im Fixpunkt kennzeichnet.

Folglich ist unabhängig von der Geschwindigkeit und Richtung des Phasenübergangs:

$$x_L = \frac{x_0}{(F + k - kF)} \quad (5.3.48)$$

Die Mischung innerhalb der beiden Phasen erfolgt dabei über Konvektion und Diffusion. Da erstere im Festkörper nicht existiert und letztere im Festkörper im Allgemeinen ein sehr langsamer Prozess ist [35], eignet sich dieses Modell im Allgemeinen nicht gut zur Beschreibung der Wirklichkeit. Ein realistischerer Ansatz für die Modellierung des Phasenübergangs ist die Annahme perfekter Mischung in der flüssigen Phase und gar keiner Mischung in der festen. Als Konsequenz darf die Richtung des Phasenübergangs nicht mehr vernachlässigt werden, da im Falle einer kontinuierlichen Schmelze so keine

Umverteilung mehr erfolgen kann. Der Konzentrationsverlauf bei einer Erstarrung ergibt sich aus einer Differentialgleichung.

Während der Erstarrung eines kleinen Teils $-\Delta F$ der Flüssigkeit, der also eine Menge $x_L \cdot (-\Delta F)$ Verunreinigung enthält, wird im erstarrten Material eine Menge $k x_L \cdot (-\Delta F)$ der Verunreinigung fixiert. Der Überschuss (das Defizit) dieses Prozesses muss auf das verbleibende Volumen flüssigen Metalls F aufgeteilt werden, also:

$$\Delta x_L = \frac{-\Delta F \cdot (x_L - k x_L)}{F} \quad (5.3.49)$$

Im Grenzübergang erhält man:

$$\frac{dx_L}{x_L} = \frac{dF}{F} \cdot (k - 1) \quad (5.3.50)$$

Berücksichtigt werden muss die Anfangsbedingung:

$$x_L = x_0 \text{ für } F = 1 \quad (5.3.51)$$

Damit ist die Lösung der Differentialgleichung:

$$x_L = x_0 F^{k-1} \quad (5.3.52)$$

Die Gleichung ist als Scheil-Gleichung oder Gulliver-Scheil-Gleichung bekannt [36],[37].

Vollständige Mischung in der Flüssigkeit ist allerdings in manchen Fällen unrealistisch. Stattdessen kann man berücksichtigen, dass die Konvektion den Bereich in der Flüssigkeit, der von der Erstarrungsfront weiter entfernt ist, gut durchmischt, während die Verteilung in einer dünnen Schicht in der Nähe der Phasengrenze von der langsameren Diffusion dominiert wird. Bei konstanter Erstarrungsgeschwindigkeit ergibt sich ein Verhalten ähnlich des Gulliver-Scheil-Modells, mit einem k_{eff} , dass von k_0 abweicht [38].

Also:

$$x_L = x_0 F^{k_{\text{eff}}-1} \quad (5.3.53)$$

wobei:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k}{k + (1 - k) e^{-vd/D}} \quad (5.3.54)$$

Dabei sind v die Geschwindigkeit der Phasengrenze, d die Dicke der Grenzschicht und D der Diffusionskoeffizient der Verunreinigung im flüssigen Fixpunktmetall. Falls $vd/D \ll 1$, also für eine langsame Erstarrung oder schnelle Diffusion oder eine starke Konvektion, ist $k_{\text{eff}} \approx k$, im umgekehrten Fall ist $k_{\text{eff}} \approx 1$. Dieses Modell, das nach Burton benannt wurde, ist offensichtlich dem Gulliver-Scheil-Modell überlegen und erweist sich als äußerst flexibel zur Modellierung von Erstarrungsvorgängen.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Modelle zur Beschreibung dieser Vorgänge [34],[33], siehe [39],[40],[41],[42]. Allgemein lässt sich schwer abschätzen, unter welchen Bedingungen welches Modell das Verhalten von Verunreinigungen in Fixpunktzellen besser beschreibt. Auf Grund der Anzahl der nicht genau bekannten Parameter lassen sich die komplexeren

Modelle (auch die hier dargestellten) zwar gut an die experimentellen Gegebenheiten anpassen, allerdings auch nur schwer überprüfen, solange die Modellparameter und Stoffkennwerte (Diffusionskoeffizient, Anstiege der Liquiduskurven) unbekannt sind, die mittels (5.3.44) eine Berechnung des zeitlichen Verlaufs der gemessenen Temperatur in der Fixpunktzelle gestatten würden. Ortsaufgelöste chemische Analysen sind auf Grund ihrer hohen Unsicherheit ebenso kaum in der Lage, die Unterschiede zwischen den Modellen zu untersuchen.

Bisher weder vorgeschlagen noch realisiert ist die prinzipielle Möglichkeit, nach einer chemischen Analyse eines Fixpunktmaterials gezielt einen Fixpunkt zu bauen, der möglichst exakt ein kleines Vielfaches *aller* Verunreinigungen enthält. Da der Einfluss der Verunreinigungen auf die Fixpunkttemperatur linear ist, könnte mittels der beiden Fixpunkte auf einen reinen Fixpunkt extrapoliert werden. Die realisierten Unsicherheiten wären deutlich kleiner als bei der SIE-Methode, da die Probleme mit den Unsicherheiten der benötigten zusätzlichen Daten (Anstiege der Liquiduskurven) und Verteilungseffekte der Verunreinigungen nicht berücksichtigt werden müssten, allerdings ist diese Korrektionsmethode auch mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden als beispielsweise die SIE-Methode.

5.3.7 Modellierung einer realen Fixpunktzelle

Überhaupt stellt sich die Entwicklung der Phasenfront in der Fixpunktzelle in der Realität wesentlich komplexer dar, als in den hier vorgestellten tendenziell eindimensionalen Modellen. An Stelle einer sich langsam bewegenden Phasenfront ist das Wachstum der festen Phase fern vom thermodynamischen Gleichgewicht gekennzeichnet durch Dendriten. Diese treten umso ausgeprägter auf, je kälter das flüssige Material ist, aus (respektive in) dem sie entstehen, insbesondere also zu Beginn eines Erstarrungsprozesses, wenn es nach der anfänglichen Unterkühlung spontan oder extern initiiert zur Keimbildung kommt. Die Verteilung der Verunreinigungen in und an den Dendriten lässt sich dann wieder durch die oben erwähnten Modelle darstellen [34], was in der Fixpunktzelle zu komplexen Konzentrationsmustern führt. Während an der Phasengrenze also Verunreinigungen in der flüssigen Phase zunehmend an- oder abgereichert werden, können die dendritischen Strukturen bereits einzelne kleine Gebiete flüssigen Materials einschließen, deren Verunreinigungsmenge dann lokal fixiert wird [43]. Letzteres wird Mikroseigerung genannt, um diesen Vorgang von der vorher beschriebenen Makro-seigerung abzugrenzen. Findet die Erstarrung näher am thermodynamischen Gleichgewicht statt, wachsen vor allem größere Kristalle, und die Verunreinigungen sammeln sich in der Regel an den Korngrenzen [44].

Zusätzlich kommt es am Ende der Erstarrung des Fixpunktmetalls auf Grund des

Volumenschwundes, der zwischen 5% und 10% liegt (abgesehen von Gallium, das sich bei Erstarrung ausdehnt), zu unregelmäßiger makroskopischer Verformung und zur Bildung von Spannungen und häufig sogar von Löchern (sogenannten Lunkern) im Fixpunktmetall.

Ganz analog ist auch das Verhalten bei einem Schmelzvorgang schlecht quantitativ beschreibbar. Verschiedene Aspekte betreffen: die Konvektion durch Temperatur- und Dichteinhomogenitäten, die eben genannten Lunker, oder zumindest Spannungen im festen Metall, die möglicherweise sogar zur Entwicklung einer Temperaturüberhöhung führen können [45], eventuell fallende feste Bestandteile [46] und Zwangskonvektion durch die Volumenausdehnung [47],[48].

All das lässt sich nicht allein mittels der Messung des Temperaturverlaufs beim Phasenübergang beobachten. Umgekehrt darf aber auch nichts davon vernachlässigt werden, solange nicht die wesentlichen Einflussgrößen identifiziert sind, die benötigt werden, um das Fixpunktverhalten korrekt zu beschreiben.

5.3.8 Eingeschränkt gültige Korrektionsverfahren

Eine geeignete Modellierung des Verteilungsverhaltens von Verunreinigungen kann prinzipiell die Grundlage einer Korrektur der Fixpunkttemperatur sein, die keine Kenntnis der Anstiege der Kurven im Phasendiagramm voraussetzt. Hier sollen noch einige solcher Ansätze beschrieben werden, die nichtsdestotrotz für eine Temperaturdarstellung auf höchstem Niveau wegen ungültiger Vereinfachungen in der Regel nicht mehr zufriedenstellend sind.

Der Verteilungskoeffizient k der meisten Verunreinigungen liegt in der Nähe von 0, so dass Gleichung (5.3.7) gültig ist, und Scheils Gleichung (5.3.52) sich für alle Verunreinigungen vereinfacht zu:

$$x_L = x_0 F^{-1} \quad (5.3.55)$$

Für den Verlauf der Phasenübergangstemperatur kann man deswegen schreiben:

$$T = T_0 + \sum_i x_{\text{ve-}i,L} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_{\text{ve-}i,L}} = T_0 - F^{-1} \frac{R T_0^2}{L} \cdot \sum_i x_{\text{ve-}i,0} \quad (5.3.56)$$

Daraus ergeben sich zwei mögliche Korrektionsverfahren. Ein lange verwendetes ist die Extrapolation aus dem gemessenen Verlauf der Temperatur während einer Fixpunktrealisierung, der über F^{-1} aufgetragen wird [49]. Dabei ergibt sich ein linearer Verlauf, der unter Vernachlässigung einer Reihe anderer Effekte eine Extrapolation auf $F^{-1} = 0$ und damit gemäß (5.3.56) auf $T = T_0$ ermöglicht. Da sich für reale Erstarrungen das Verhalten besser mit einem k_{eff} beschreiben lässt, das eher in der Nähe von 1 liegt, und sich auch der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizient wie bereits bemerkt von 0 deutlich unterscheiden kann, sollte diese Methode nicht mehr verwendet werden, da sie leicht zur

Unterschätzung der Temperaturabweichung (und des Unsicherheitsbeitrags) führt [50], [51],[24], was durch die Vernachlässigung anderer Effekte verstärkt werden kann (siehe Kapitel 8).

Eine alternative Korrektur ergibt sich aus der Berechnung der Temperaturabweichung gemäß der Gleichung (5.3.56) auf Grund einer chemischen Analyse, wenn, wie erwähnt, alle Verteilungskoeffizienten $k_{ve-i} \approx 0$ sind. Kann man immerhin alle Verunreinigungen ausschließen oder vernachlässigen, für die $k > 2$ gilt, erhält man aus Gleichung (5.3.56) eine Abschätzung für die Unsicherheit der Fixpunktdarstellung für $F=1$, da gemäß (5.3.13) und (5.3.45) gilt:

$$|T - T_0| \leq \frac{R T_0^2}{L} \cdot \sum_i |(k_{ve-i} - 1) x_{ve-i,0}| \leq \frac{R T_0^2}{L} \cdot \sum_i x_{ve-i,0} \text{ falls } \forall i: 0 \leq k_{ve-i} \leq 2 \quad (5.3.57)$$

Diese Unsicherheitsabschätzung wird als OME-Methode (overall maximum estimate) bezeichnet [26],[13]. Realistisch erscheint, diese OME-Methode mit der SIE-Methode (siehe Abschnitt 5.3.5) zu kombinieren und dabei letztere für die dominierenden Verunreinigungen (für welche die Anstiege der Liquiduskurven bekannt sein müssen) anzuwenden, und alle anderen mit der OME-Methode abzuschätzen [13].

Komplexere Modelle, welche die Diffusionsprozesse in beiden Phasen in den Fixpunkten berücksichtigen, benötigen zu viele Parameter [35],[52], weshalb der SIE-Methode derzeit der Vorrang gegeben wird.

5.4 Wärmetransport in der Fixpunktzelle

Ein Berührungsthermometer misst bekanntermaßen immer nur seine eigene Temperatur und nicht notwendig die der Umgebung. Nimmt man vereinfachend eine homogene Temperaturverteilung an der Phasengrenze an und vernachlässigt Effekte durch zum Beispiel den hydrostatischen Druck und eventuelle inhomogene Verunreinigungsverteilungen, würde eine ideale Fixpunktmessung unter sowohl quasistationären als auch adiabatischen Bedingungen stattfinden müssen, so dass die Temperaturen des Thermometers T_{Thm} und die der Phasengrenzfläche T_{Phg} identisch sind. Verfälschungen dadurch, dass diese Bedingungen nicht erfüllt sind, werden als thermische Effekte bezeichnet.

5.4.1 Stationäre thermische Effekte

Im Idealfall befindet sich ein Thermometer in einer isothermen Umgebung, was in der Praxis aber nur unzureichend gelingt. Stationäre thermische Effekte nennt man die parasitären Wärmeflüsse vom (beziehungsweise bei Kryofixpunkten zum) Sensor des Thermometers, die zu einer systematischen und nicht direkt beobachtbaren Verfälschung

der gemessenen Temperatur führen.

Bei der Fixpunktdarstellung kommt es immer zu einem Wärmeverlust am Thermometerhals. Zusätzliche Wärmeableitung entsteht dann, wenn die Phasengrenzfläche eventuell nur unvollständig ausgebildet ist, weil sich zum Beispiel nur einzelne Kristalle an der Zellwand gebildet haben, oder nicht mehr vollständig ist, weil schon ein großer Teil des Fixpunktmetalls vollständig erstarrt (beziehungsweise geschmolzen) ist. In diesen Fällen ist der Einfluss der stationären thermischen Effekte abhängig davon, wie gut der sensible Teil des Thermometers thermisch an die Phasengrenze angekoppelt ist. Vergleiche dazu die Ausführungen in Kapitel 8.

Eine theoretische Modellierung des Wärmetransports in Fixpunktzellen erfordert nicht nur eine Berücksichtigung der komplexen Geometrie, sondern zusätzlich noch des Einflusses von Strahlungseffekten und Konvektion, letztere sowohl frei, bedingt durch inhomogene Verteilung der Temperatur, als auch erzwungen, durch die Volumenänderung beim Phasenübergang.

Für die experimentelle Bestimmung der Wärmeableitung am Thermometer haben sich so-

genannte Immersionsprofilmessungen etabliert (siehe Abbildung 5.8). Dazu wird das Thermometer unterschiedlich tief in die Fixpunktzelle eingetaucht und so die höhenabhängige Temperaturverteilung gemessen. Nur wenn diese mit derjenigen übereinstimmt, die vom Einfluss des hydrostatischen Drucks zu erwarten wäre, kann die Wärmeableitung als vernachlässigbar angesehen werden. Dazu ist abhängig von der Bauweise des Thermometers eine bestimmte Mindesteintauchtiefe nötig. Gute Thermometer erlauben so Messungen schon bei 15 cm Zellhöhe, bei anderen Thermometerkonstruktionen muss die Zellhöhe mehr als 20 cm betragen. Die konkrete Eignung sollte bei jeder Kombination von Zelle und Thermometer dadurch bestätigt werden, dass die Übereinstimmung mit der Kurve der Korrektur des hydrostatischen Drucks wenigstens auf den untersten Zentimetern eingehalten wird [15],[8],[18].

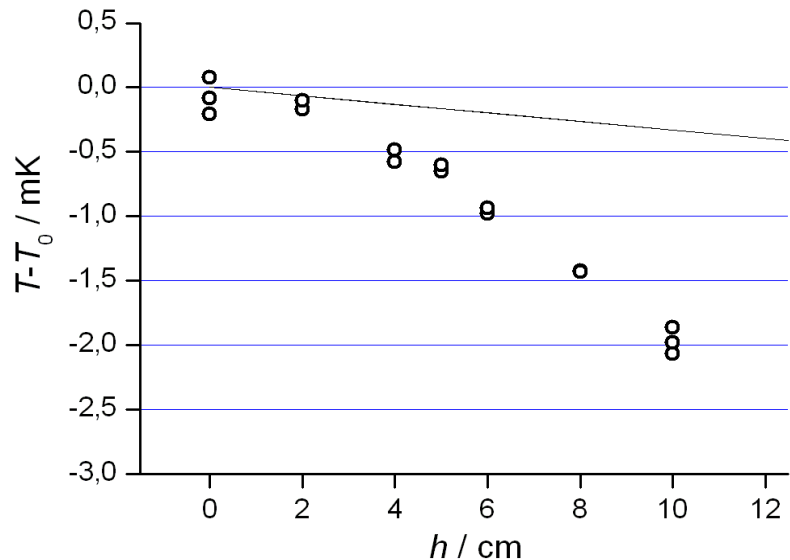


Abbildung 5.8: Zu viel Wärmeableitung in zu kurzen Fixpunktzellen oder bei ungeeigneten Thermometer äußert sich in einem zu starken Temperaturabfall mit zunehmender Höhe des Thermometers gegenüber der tiefstmöglichen Position. Der Indium-Punkt hier sollte etwa 330 μ K Abfall bei 10 cm Höhenunterschied zeigen (durchgezogene Linie). Vergleiche Abbildung 5.4.

5.4.2 Instationäre thermische Effekte

Würde die Phasengrenze plötzlich ihre Temperatur ändern, dauerte es eine kurze Zeit, bis die gemessene Temperatur den neuen Wert erreicht hat. Die Trägheit des System bestimmt sich aus den Wärmekapazitäten und -leitfähigkeiten in der Zelle. Während daher das Einlaufen gegen den korrekten Fixpunktwert bei Kryofixpunkten eine Stunde oder mehr dauern kann, sind das bei Metallfixpunktzellen unter üblichen Bedingungen nur wenige Minuten. Dies wurde bereits in Abbildung 5.3 für eine relativ kurzfristige Druckänderung in der Fixpunktzelle gezeigt.

Instationäre thermische Effekte sind daher in der Regel leicht zu eliminieren und spielen für die realisierte Fixpunkttemperatur keine Rolle, obwohl sie bei fast allen Messungen an Fixpunkten zum Tragen kommen, insbesondere bei Immersionsprofilmessungen und den Messungen in Kapitel 8. Insbesondere verfälschen sie den vom Thermometer bestimmten Temperaturverlauf während gewöhnlicher Fixpunktrealisierungen, speziell am Anfang und am Ende des Phasenübergangs (siehe Abbildung 5.2), so dass die dortige Krümmung der Temperaturkurve sowohl durch stationäre als auch instationäre thermische Effekte entsteht.

Zu diesem Zeitpunkt gibt es in der Nähe des Thermometers bereits größere Bereiche, in denen nur noch eine Phase existiert (und somit kein Phasenübergang) und sich lokal eine vom Schmelzpunkt abweichende Temperatur einstellen kann. Da das Widerstandsthermometer nur einen räumlichen Mittelwert der Temperaturverteilung misst, führt das in der grafischen Darstellung der Messung zu einem langsamen Auslaufen aus dem Temperaturplateau. Jedoch tragen ebenso die thermische Trägheit von Thermometer, Fixpunktzelle und Thermostat zu einem solchen Auslaufen bei, so dass nicht ohne Weiteres zwischen dem Einfluss der stationären thermischen Effekte einerseits und dem der instationären thermischen Effekte andererseits unterschieden werden kann. An dieser Stelle sei daher noch einmal auf die Erörterungen in Kapitel 8 hingewiesen.

5.5 Weitere Effekte

5.5.1 Isotopenzusammensetzung

Die isotopische Zusammensetzung der Fixpunktmetalle bestimmt auch die Fixpunkttemperatur. Im Prinzip können diese wie Verunreinigungen beschrieben werden, sowohl hinsichtlich Verteilung als auch hinsichtlich Temperaturabweichung. Dabei ist allerdings durch die chemische „Ähnlichkeit“ der Isotope sowohl k nahe bei 1 als auch der Anstieg der Liquidus- und Soliduskurven relativ flach.

Insgesamt nimmt der Einfluss der Isotope mit zunehmender Massenzahl des Fixpunkt-

materials ab [53], so dass der Einfluss bisher nur bei den Fixpunkten von Wasser, Wasserstoff und Neon korrigiert wird und bei den Metallfixpunkten vernachlässigt werden kann.

5.5.2 Gitterdefekte, Korngrenzen

Gitterdefekte sind relativ zum Kristallgitter thermodynamisch instabile Stellen im Fixpunktmetall, an denen häufig Verunreinigungen konzentriert sind. Das Schmelzen der Fixpunkte wird daher immer dort beginnen, was als „Pre-Melting“ bezeichnet wird. Das „Pre-Melting“ führt zu Beginn eines Schmelzplateaus zu einem verlangsamten Einlaufen in die Fixpunkttemperatur, was allerdings eher in Abwesenheit eines durch den Wärmetransport erzwungenen Temperaturgradienten im Fixpunktmaterial, also bei adiabatischen Fixpunktdarstellungen, insbesondere im Bereich unter 0°C, deutlich zu Tage tritt. Langsame Erstarrung oder Erstarrung eines nicht vollständig geschmolzenen Fixpunktes sowie langes Ausheilen der Defekte dicht unter der Fixpunkttemperatur können den Einfluss reduzieren.

5.6 Weitere Unsicherheitsbeiträge bei der Kalibrierung eines SPRT

Zusätzlich zu den Unsicherheiten der Fixpunktdarstellung ergeben sich für die Kalibrierung eines Thermometers weitere Unsicherheiten, die direkt dem Thermometer zugeschrieben werden können, die hier aber nur kurz angerissen werden sollen. Weitere Informationen enthalten [8] und [18].

5.6.1 Wärmetransport

Nicht nur in den Bestandteilen der Fixpunktzelle wird, wie bereits beschrieben, Wärme transportiert, ebenso im Thermometer selbst, sei es durch Strahlung oder durch Leitung. Eine quantitative Zuordnung fällt allerdings schwer. Wärmestrahlung, die durch mögliche Totalreflektion an den Wänden der glatten Quarzrohre von Zelle und Thermometer Wärme direkt aus dem Fixpunkt in die Laborumgebung transportiert, lässt sich weitestgehend vernachlässigen, wenn die Oberflächen transparenter Materialien geeignet behandelt werden, so dass sie die Strahlung streuen oder absorbieren. Eine Schwärzung mit Graphit oder Sandstrahlung sind übliche Verfahren [54],[8]. Ansonsten verfälscht die Wärmeabstrahlung bei Temperaturen oberhalb von 300°C messbar die scheinbare Fixpunkttemperatur.

Die Wärmeleitung durch das Thermometer wird im Wesentlichen schon durch die Erörterungen in Abschnitt 5.3 abgehandelt.

5.6.2 Oxidation

Abhängig vom Sauerstoff-Partialdruck im Thermometer oxidiert die Oberfläche von dessen Platindraht. Durch den dann verringerten leitenden Querschnitt erhöht sich der Widerstand des Thermometers, was zu einer scheinbar einige Millikelvin höheren Temperatur führt. Spätestens oberhalb von 500°C zersetzt sich das Oxid, so dass insbesondere bei Thermometern, die bei Temperaturen über 400°C verwendet werden, keine langfristige Sättigung zu erwarten ist. Eine Korrektur ergibt sich durch einen Vergleich des Thermometerwiderstands am Wassertripelpunkt, da sich die Oxidschicht bei einer schnellen Abkühlung nicht ändert [55].

5.6.3 Kristalldefekte und Verunreinigungen

Verunreinigungen und Kristallstörstellen jeder Art erhöhen in der Regel den Widerstand des Platindrahts und verringern dadurch dessen relative Sensitivität. Mechanische Schocks (Stöße) können die gemessene Temperatur so um einige Millikelvin ändern, weshalb die empfindlichen Messgeräte äußerst vorsichtig behandelt werden müssen.

Die Störstellenkonzentration nimmt im Gleichgewicht mit der Temperatur zu, daher muss oberhalb von 500°C ein langsames Abkühlen gewährleistet werden [8]. Oberhalb von 800°C ist die Diffusion von Verunreinigungen auch durch Quarzglas möglich, daher muss bei solchen Messungen die Oberfläche des Thermometers regelmäßig gründlich gereinigt werden, zum Beispiel mit Salpetersäure [56],[57].

5.6.4 Stromerwärmung

Der Messstrom, der gebraucht wird, um den Widerstand des Platindrahts zu bestimmen, führt im Thermometer zur Entwicklung und Dissipation von Wärme. Bei typischen Strömen zwischen 0,5 und 100 mA und Widerständen zwischen 1 Ω und 100 Ω liegt die Wärmeleistung in der Größenordnung von 0,1 mW bis 10 mW, was zu einer kleinen, aber nicht vernachlässigbaren Erhöhung der gemessenen Temperatur um wenige Millikelvin führt, abhängig vom thermischen Widerstand, der den Wärmeabtransport behindert, also vor allem von den Eigenschaften des Thermometers, aber auch der Fixpunktzelle.

Indem man bei mindestens zwei verschiedenen elektrischen Strömen misst, kann man eine Korrektur dieser Temperaturabweichung durchführen, die proportional zur dissipierten Leistung ist, also quadratisch proportional zum Messstrom, da sich der Widerstand des Thermometers praktisch nicht ändert.

6 Fixpunktzellen

Ein Teil der praktischen Arbeit an der PTB waren das Design von Fixpunktzellen, die als zukünftige Temperaturnormale dienen können und deren Bau. Für die Messungen in Kapitel 10 wurde darüber hinaus ein verkleinerter Fixpunktzelltyp, im Weiteren Midi-Zelle genannt, entwickelt, der erst dort vorgestellt werden soll.

6.1 Aufbau und Verwendung

Nebenstehende Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau der Fixpunktzellen, der viele Elemente von [58] übernimmt. Beim Design der Fixpunktzellen mussten mehrere Randbedingungen eingehalten werden (auf Grund der Erörterungen in Kapitel 5), die im Folgenden im Zusammenhang mit den jeweiligen Teilen der Fixpunktzelle dargestellt werden.

Die Fixpunktzellen benötigen zwecks Korrektur des atmosphärischen Drucks ein Ventil (A), um diesen einzustellen und messen zu können (B). Für die Druckmessungen wurde das Modell 370 von Setra [59] verwendet, für das eine Unsicherheit von 0,02% spezifiziert ist. Als Schutzgasatmosphäre dient Argon mit einer Reinheit von 99,999%. Um den unerwünschten Eintrag von Verunreinigungen, insbesondere Luft, zu verhindern, müssen die Zellen dicht geschlossen sein. Die Trennung der Fixpunktzelle von der Laborumgebung übernehmen der Quarzglascontainer (H), das Quarzglastauchrohr (K) und der Edelstahlkopf, der aus zwei Teilen besteht (C). Die Verbindungen zwischen diesen werden mit Gummiquetschringen aus temperaturfestem (bis etwa 200°C) Viton® (E und G) abgedichtet. Den Anpressdruck erzeugen 8 Verschraubungen (D) und eine Überwurfmutter (F).

Das Fixpunktmaterial (O) mit einer nominellen Reinheit von mindestens 99,9999% befindet sich

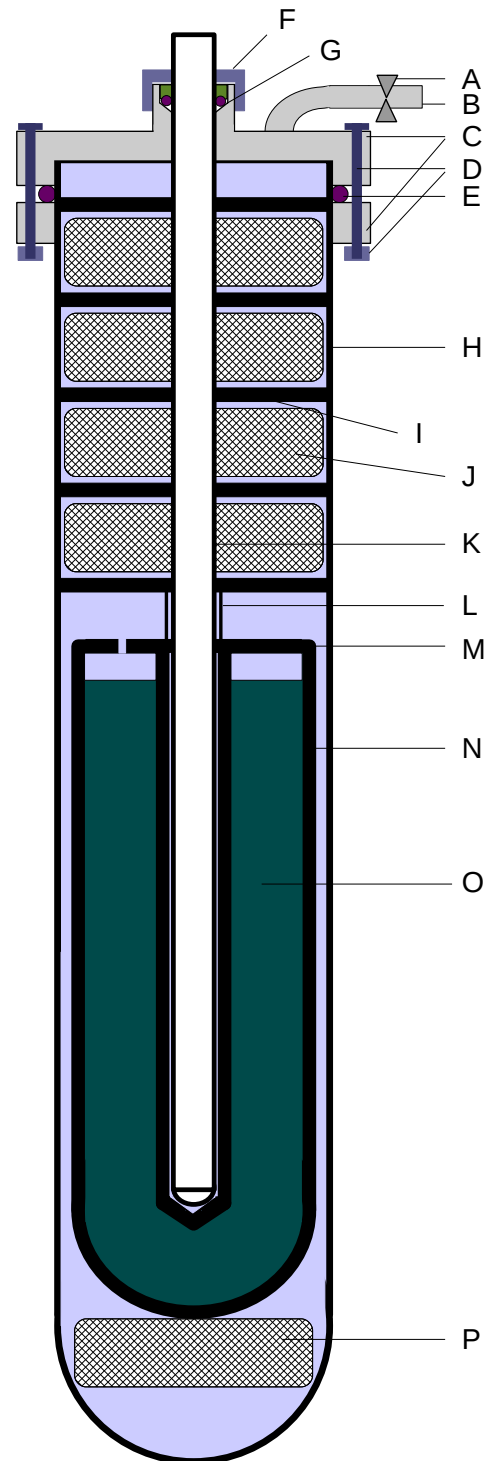


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau einer Fixpunktzelle

in einem Tiegel aus Grafit (N) mit einem spezifizierten Aschegehalt von 5 ppm (Analyse siehe [48]. Zum Schutz des Fixpunktmetalls vor dem Quarzglastauchrohr und umgekehrt (flüssiges Aluminium reagiert mit Siliziumoxid) wird ein zusätzliches Grafittauchrohr verwendet, das mit dem Grafitdeckel (M) fixiert wird.

Oberhalb der Zelle befinden sich Grafitscheiben (I) und Grafitwolle (J), um Wärmeleitung und Wärmestrahlung weitestgehend zu reduzieren. Aus dem selben Grund muss das Quarztauchrohr mattiert oder geschwärzt werden. Das wird auch für den Quarzcontainer oberhalb von 600 °C empfohlen, um den Zellkopf vor Überhitzung zu schützen.

Um das kleine Loch im Deckel der Grafitzelle, das dem Gasaustausch dient, nicht zu verschließen, wird über der Grafitzelle ein Abstandshalter aus Quarzglas (L) montiert. Die Grafitwolle (P) unterhalb des Grafittiegels macht die Fixpunktzelle unempfindlicher gegen mechanische Erschütterung und verbessert durch eine leichte Isolationswirkung das Temperaturprofil in der Zelle.

6.2 Herstellung

6.2.1 Vorbereitungen

Bevor eine solche Fixpunktzelle gebaut werden kann, müssen alle Bestandteile der zukünftigen Zelle und die Arbeitsmittel von oberflächlichen Verschmutzungen befreit werden. Alle Teile, die nicht aus Grafit sind, das Ventil ausgenommen, also Quarzrohre, Gummi-Ringe, Teflon-Ringe, Muttern, Schrauben, das Werkzeug und der zerlegte Edelstahlkopf werden in einer Laborspülmaschine gereinigt. Hartnäckige sichtbare Rückstände können zuvor mit Essigsäure oder Salpetersäure oder im Ultraschallbad behandelt werden. Die Laborspülmaschine ist zusätzlich an eine Reinstwasseranlage angeschlossen, um jeweils die letzten drei Spülgänge (von vier) mit Reinstwasser durchzuführen.

Die Grafitteile, die bereits vom Hersteller gereinigt sind (zertifizierter Aschegehalt von unter 5 ppm), werden in das Quarzrohr eingebaut, welches mit dem Zellkopf und einem verkürzten Tauchrohr verschlossen und danach 24 Stunden lang bei 1000 °C unter Vakuum ausgeheizt wird.

Für alle folgenden Arbeitsschritte werden PE-Handschuhe verwendet. Die Befüllung der Zelle und deren Zusammenbau finden in einer Glove-Box mit Argon-Schutzatmosphäre oder in einer Laminar-Flow-Box statt.

Die Glove-Box oder die Laminar-Flow-Box werden in regelmäßigen Abständen gereinigt. Da hier keine festsitzenden Ablagerungen zu erwarten sind, sondern nur lose Rückstände, erscheint eine Reinigung mit Säuren nicht erforderlich. Die Grundreinigung erfolgt auf Sicht, danach wird der gesamte Bereich mit Papiertuch und Ethanol

ausgewischt und anschließend gründlich mit Reinstwasser ausgespült. Die Trocknung erfolgt mit dem Luftstrom der Laminar-Flow-Box.

Um die Masse des eingefüllten Fixpunktmetalls möglichst genau zu bestimmen, wurde nicht nur dieses gewogen, sondern auch die Grafitteile des zukünftigen Fixpunktziegels. Diese Daten dienen zusätzlich der späteren Kontrolle, wenn am Ende die Masse der fertig zusammengebauten Zelle noch einmal bestimmt worden ist. Wenn die Wägungen nicht in der Laminar-Flow-Box oder in der Glove-Box erfolgten, wurden die zu wägenden Objekte, um Verschmutzungen zu vermeiden, in Folie (aus Polypropylen, Polyethylen oder Polystyrol) eingepackt, und die Masse der Verpackung gesondert bestimmt.

6.2.2 Zusammenbau

Das Fixpunktmetall würde idealerweise als passgenauer Zylinder für den Grafitziegel mit der gewünschten Masse vorliegen, der nur in die Zelle gestellt und diese danach verschlossen wird. Oft liegt das Fixpunktmetall aber in Stücken deutlich anderer, meist unregelmäßiger Form und Größe vor. Zum Befüllen der Zelle hat sich die Benutzung eines Trichters aus ebenfalls hochreinem Grafit (siehe Abbildung 6.2) als sehr nützlich erwiesen. Anderenfalls lässt sich nicht ausreichend Fixpunktmetall in die Zelle einfüllen, und die Befüllprozedur muss in mehreren Schritten erfolgen, in denen abwechselnd neues Metall hinzugefügt und dieses eingeschmolzen wird.

Die nötige Gesamtmenge des Fixpunktmetalls ergibt sich aus dem Füllvolumen der Fixpunktzelle und der Dichte des Metalls am Schmelzpunkt in flüssigem Zustand. Bei Verwendung des Trichters wird dieser mit der gewünschten Menge Fixpunktmetall gefüllt und dann mit der zunächst unverschlossenen Zelle, einer Grafitscheibe als „Riesel-schutz“ sowie etwas Isolation aus Grafitwolle in die Quarzzelle eingebaut und diese in einem Fixpunktthermostaten auf eine Temperatur wenige Kelvin über der Schmelztemperatur erwärmt. Während des Aufschmelzens des Fixpunktmetalls, das dabei gleichmäßig in die Zelle tropft, werden gelöste Gase frei, die mit einer Vakuumpumpe entfernt wer-

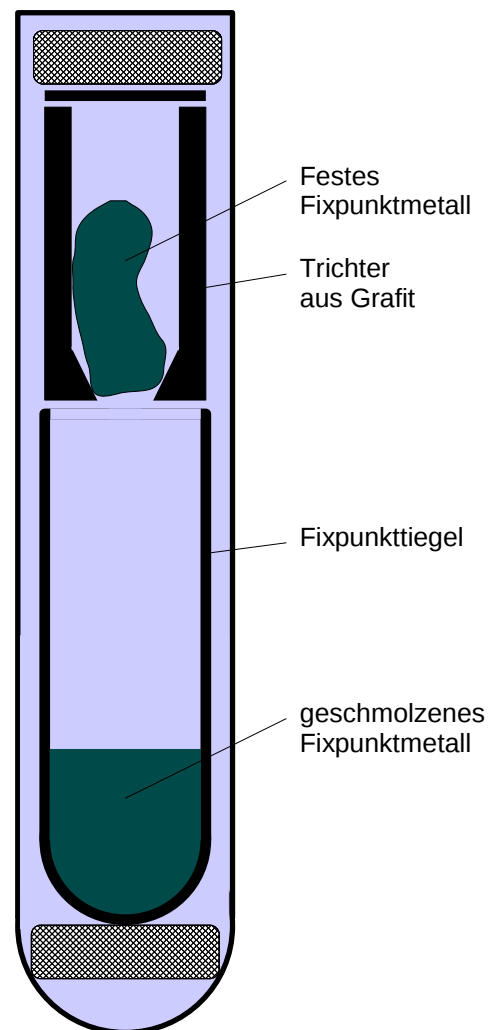


Abbildung 6.2: Befüllung einer Fixpunktzelle

den. Der Dampfdruck von Zink ist allerdings relativ hoch, so dass hier mit einer Schutzgasatmosphäre (Argon) gearbeitet werden sollte, die regelmäßig ausgetauscht wird. Anderenfalls wird der Metaldampf in größerer Menge in den oberen Teil der Fixpunktzelle transportiert, wo er an der Quarzwand oder dem Edelstahlkopf kondensiert.

Nach dem vollständigen Schmelzen des Fixpunktmetalls - der Zeitpunkt hierfür muss experimentell bestimmt werden - werden die Zelle wieder geöffnet, der Trichter entfernt, Grafitdeckel und -tauchrohr hinzugefügt sowie Abstandshalter, Quarztauchrohr, Gummi-Ring und Teflon-Ring in der richtigen Reihenfolge montiert und die Zelle wieder verschlossen. Die Zelle wird dann ein zweites Mal unter Vakuum oder einer Schutzgasatmosphäre aufgeschmolzen und unter leichtem Schutzgas-Überdruck in der Zelle das Grafittauchrohr mittels des Quarztauchrohrs in das noch flüssige Metall hineingedrückt. Am besten wird hier noch ein außen glattes (nicht sandgestrahltes) Tauchrohr verwendet (vergleiche Kapitel 7).

Nachdem das Metall erstarrt und die Fixpunktzelle wieder auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden der Grafitcontainer wie oben erwähnt gewogen und die übrige Grafitisolation und einige Grafitscheiben sowie ein gegebenenfalls sandgestrahltes Quarztauchrohr eingebaut und die Zelle verschlossen.

6.2.3 Bemerkungen zur Verwendung

Da die Kunststoffteile der Fixpunktzelle maximal für Temperaturen von etwa 250°C ausgelegt sind, sollte beim Aufschmelzen von Fixpunktmaterial oberhalb von 400°C der Zellkopf aktiv gekühlt werden. Messungen haben ergeben, dass eine aktive Kühlung ab etwa 800°C unbedingt erforderlich ist. In der Praxis genügt eine gezielte Belüftung durch einen Ventilator.

Das Befüllen der Zelle mit Argon bei einer von der Fixpunkttemperatur abweichenden Temperatur führt nach dem Erwärmen zu einem deutlichen Überdruck in der Zelle. Es liegen zwar keine Daten bezüglich der Druckverträglichkeit der Quarzzellen vor, aus Erfahrung sind -10^5 Pa bis 10^5 Pa akzeptabel. Sind beim Erhitzen der Zellen größere Druckunterschiede zwischen innerer und äußerer Atmosphäre zu erwarten, also bei den Fixpunkten von Zink, Aluminium, Silber, sollte während des Heizprozesses der Druck der Argonatmosphäre mehrmals angepasst werden. Ein Aufheizen unter Vakuum ist, wie im vorigen Abschnitt erklärt, nicht in jedem Fall möglich, da sonst unnötig Metall verdampft. Analog sollte beim Ein- oder Aufschmelzen des Fixpunktmaterials in den Zellen keine zu hohe Temperatur verwendet werden.

Die Zellen sind nicht perfekt dicht, daher findet immer ein, wenn auch langsamer, Druckausgleich mit der Umgebung statt. (Die Halbwertszeit des Überdruckes konnte mittels einer langfristig angesetzten Messung der Fixpunkttemperatur zu wenigen Tagen bis

Monaten abgeschätzt werden, ist aber sehr unterschiedlich.) Solange die Zelle bei nicht zu stark schwankenden Werten von Temperatur und Druck gehalten wird (bei Raumtemperatur oder Fixpunkttemperatur und p_0), kann zwar davon ausgegangen werden, dass der Gasaustausch mit der Umgebung vernachlässigbar ist, trotzdem sollten, um bei langfristiger Lagerung Kontamination der Fixpunktzelle durch eintretende Luft zu verhindern, besondere Vorsichtsmaßnahmen eingehalten werden. Unter Beachtung der üblichen Luftdruckschwankungen und zusätzlicher Druckänderungen in der Zelle, die durch Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, ist es empfehlenswert, die Zellen mit deutlich erhöhtem Druck zu befüllen, da sonst Lufteintritt langfristig nicht verhindert werden kann. Insbesondere vor Benutzung als Fixpunktzellen sind die Zellen (insbesondere die der leicht oxidierenden Fixpunktmetalle) demnach unbedingt vollständig abzupumpen und neu mit reinem Schutzgas zu befüllen. Da Fixpunktzellen in der Vergangenheit vielfach offen betrieben wurden [60], ist nichtsdestotrotz kein ernsthafter Schaden zu erwarten.

Generell ist die Frage, welche Elemente durch sogenanntes „Abpumpen“ entfernt werden können, bisher noch nicht geklärt worden. Man stützt sich vielmehr auf die unbegründete (und sogar falsche [61]) Behauptung, dass sogenannte flüchtige Elemente (das sind solche mit niedrigem Siedepunkt, wie Schwefel, Phosphor, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, die Edelgase und die Halogene) grundsätzlich „abpumpbar“ sein müssten. Das ist für einige sicher der Fall [62], um das Problem diskutieren zu können, benötigte man aber Informationen über die Dampfdrücke der einzelnen Elemente (und deren Verbindungen) in einem gemeinsamen System mit dem Fixpunktmetall bei hohen Temperaturen. Für solche komplexen chemischen Systeme bieten sich thermodynamische Berechnungsprogramme (CALPHAD-Typ) an, allerdings sind auch hier die zu Grunde gelegten Daten im Bereich kleinster Konzentrationen experimentell nicht ausreichend abgesichert.

7 Wärmestrahlung an Tauchrohren

In diesem Kapitel wird das in Abschnitt 5.6.1 erwähnte sogenannte „light-piping“ (oder auch „radiation-piping“) detaillierter untersucht. Als Maßnahme gegen diesen störenden Strahlungstransport per Totalreflexion entlang des Thermometertauchrohrs wird in [8] empfohlen, transparente Tauchrohre der Fixpunktzellen und die Thermometerumhüllungen per Sandstrahlung zu mattieren oder mit Grafit zu schwärzen. Dabei wird fälschlich behauptet, dass es unwichtig sei, ob die innere oder die äußere Seite der Rohre behandelt werde. In [18] wird nun explizit von der äußeren Seite gesprochen.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel werden sowohl theoretisch als auch experimentell zeigen, warum es, um den Strahlungstransport zu verhindern, unbedingt die äußere Seite sein muss, wenngleich eine zusätzliche Mattierung oder Schwärzung der inneren Seite nicht schadet.

7.1 Einleitung

Mit dem Ziel höchstmöglicher Genauigkeit bei der Darstellung der Metallfixpunkte stellte sich die Frage, ob das bisher übliche Sandstrahlen von Teilen des Tauchrohrs den Einfluss des unerwünschten „light-piping“ lediglich vermindert oder ob es dessen Einfluss auf die Fixpunkttemperatur sogar vernachlässigbar macht. Da sowohl die alternativ mögliche Schwärzung mit Grafit als auch die Verwendung anderer Materialien immer mit einer potenziellen Kontaminierung der Fixpunktzelle oder anderen Nachteilen verbunden sind, wurde in diesem Zusammenhang die Idee entwickelt, das Tauchrohr zusätzlich zur Außen- auch auf der Innenseite aufzurauben. Dabei konnte jedoch, was zunächst nicht erwartet worden war, keine Verbesserung festgestellt werden (siehe nachfolgende Ergebnisse in Abschnitt 7.2.3). Aus diesem Grunde wurde der Einfluss der Sandstrahlung verschiedener Teile der Oberflächen der Tauchrohre detaillierter untersucht, wobei auch die scheinbar nie realisierten Versuche mit innenseitig aufgerauhten Rohren nachgeholt wurden.

Hinweise auf den Strahlungstransport in Fixpunktzell-Tauchrohren oder Thermometerhälsen beziehungsweise -hülsen und die Gegenmaßnahmen, das Sandstrahlen oder Schwärzen, finden sich in der Literatur zahlreich [54],[8],[18],[63]. In [8] wurde zum Beispiel geschrieben „This error can be very substantially reduced by roughening by sand blasting, or effectively eliminated by coating with graphite paint, the lower part of thermometer sheath from just above the sensor for some 15 to 20 cm.“ und an anderer Stelle: „[...] to prevent radiation piping [...] by roughening or, in severe cases, by blackening one of the surfaces (normally the outer one) of those thermometers that have transparent [...] sheaths.“. Solche Hinweise auf die äußere Seite der Thermometerhülse

entspringen nur praktischen Erwägungen bezüglich des sehr kleinen Durchmessers des Thermometers (normalerweise unter 7 mm), wohingegen Unterschiede zwischen innenseitiger oder außenseitiger Behandlung nirgends behandelt werden. Dem liegt ein (zu) stark vereinfachtes Verständnis des Strahlungstransports zu Grunde (veranschaulicht in Abbildung 7.1), das in diesem Kapitel verfeinert werden soll. Unterlegt werden diese Ausführungen von experimentellem Ergebnissen, die von dem bisher angenommenen Verhalten signifikant abweichen.

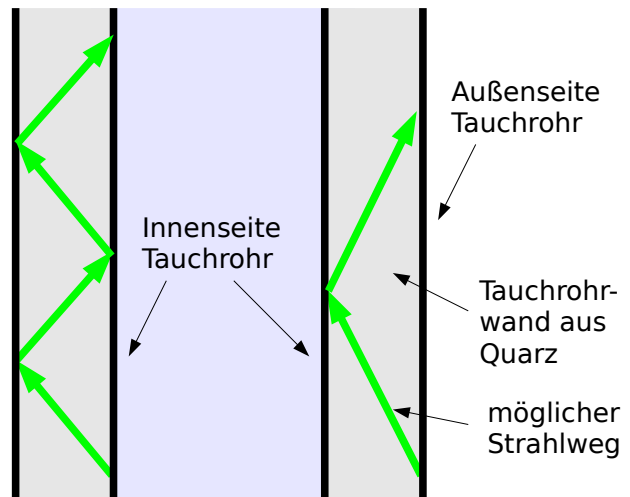


Abbildung 7.1: vereinfachte Darstellung des Strahlungstransports in den Wänden des Tauchrohrs. Ob die Innen- oder Außenseite mattiert wird, würde keine Rolle spielen.

7.1.1 Motivation der Sandstrahlung der Tauchrohrinnenseite

Wegen der schlechten Erreichbarkeit des Tauchrohrinneren ist eine Sandstrahlung der Innenseite deutlich aufwändiger beziehungsweise unpraktischer als eine von außen (siehe folgender Abschnitt 7.2.1), daher soll kurz motiviert werden, warum Untersuchungen an nur innenseitig sandgestrahlten Tauchrohren - über das reine wissenschaftliche Interesse hinaus - angebracht waren.

Besonders nützlich wäre die glatte Außenseite von Tauchrohren, die auf der Innenseite aufgeraut wurden, in der Praxis des Thermometrikers beim Bau von Fixpunktzellen. Der hauptsächliche Grund ist der abschließende Schritt bei der Befüllung der Zelle, wenn das Quarzglastauchrohr in die heiße Zelle mit dem fertig aufgeschmolzenen Fixpunktmaterial hineingedrückt wird. Dabei bleiben bei den bisher genutzten außen mattierten Tauchrohren durch die Rauigkeit der Oberfläche am Gummidichtring Aus- beziehungsweise Eintrittsstellen für die Luft offen. Zusätzlich ist ein Abrieb des Dichtrings (an der PTB aus dem Fluorkohlenwasserstoff Viton®) zu befürchten, der in der heißen Zelle sofort zersetzt werden könnte. Beidem kann nur durch einen kräftigen Überdruck des Füllgases der Zelle entgegengewirkt werden. Ein außen glattes Tauchrohr wäre eine bessere Alternative. Zusätzlich würde die wesentlich geringere Reibung (nicht nur am Gummiring, sondern auch am Isolationsmaterial in der Zelle) das Einführen des Tauchrohres in die Zelle wesentlich erleichtern.

Weitere Vorteile in der Handhabung inwändig aufgerauter Rohre sind darin zu sehen,

dass bei außen aufgerauten Rohren der obere Bereich (hier etwa 7 cm) unbehandelt gelassen werden muss, um mittels eines Gummirings einen dichten Abschluss der Zelle nach außen gewährleisten zu können. Auf der Innenseite gibt es keine solchen Einschränkungen, weshalb sich nur innen mattierte Tauchrohre problemlos kürzen ließen. In der Folge ließe sich die Herstellung vereinheitlichen und vereinfachen.

7.2 Experiment

7.2.1 Sandstrahlung der Innenseite dünner Rohre

Die Sandstrahlung der Quarzrohre von innen erfordert ein dafür speziell präpariertes Strahlrohr, das dünner ist als die Quarzrohre, aber etwa ebenso lang, und so den feinen Sand an alle erforderlichen Stellen bringen kann (siehe Abbildung 7.2). Eine geeignet geformte Spitze muss dort den Sand in radialer Richtung freisetzen. Ein langes Rohr, an dessen Ende ein Hindernis zur Ablenkung des Strahls angesetzt ist, hat sich dabei nicht bewährt. Selbst eine Ablenkplatte aus gehärtetem Spezialstahl war bereits nach wenigen bearbeiteten Quarzrohren durch das aufprallende Strahlmaterial zerstört (Fall a) in der Abbildung 7.2). Eine geeignete Lösung ist ein am Ende geschlossenes Rohr mit einer kleinen Austrittsöffnung am seitlichen Rand (Fall b) in der Abbildung 7.2), das keine Abnutzungserscheinungen zeigte.

Wegen des zusätzlichen Druckabfalls sowohl im Strahlrohr, aber vor allem im Tauchrohr muss ein leicht erhöhter Strahldruck angewendet werden. Dieser wurde, um eine gleichbleibende Qualität der Mattierung zu gewährleisten, entlang

des Rohres nachjustiert, obgleich im Experiment kein Einfluss der Rauigkeit auf die Wirkung als Strahlungsbarriere festgestellt werden konnte (siehe Abschnitt 7.2.3).

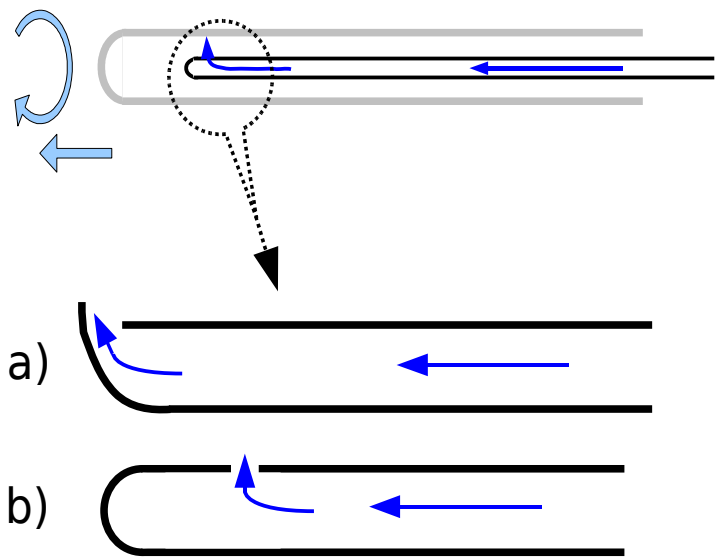


Abbildung 7.2: Innen-Sandstrahlen von Tauchrohren. Oben: ein langes dünnes Strahlrohr mit einem kleinen Loch am Ende bringt einen feinen Sandstrahl ins Innere des Quarzrohres, das langsam gedreht und verschoben wird. Unten: Die Spitze des Strahlrohres sollte entsprechend Design b) hergestellt werden, Design a) nutzt sich schnell ab.

7.2.2 Messung des „light-piping“

Eine Messung der Strahlungsleistung ist nicht auf direktem Wege möglich, da der Strahlungstransport am oder im Tauchrohr in einer Metallfixpunktzelle in der komplexen Umgebung mit Thermometer und Fixpunktzelle experimentell praktisch nicht zugänglich ist. Auch eine Simulation ist wenig sinnvoll, da eine sehr hohe Genauigkeit der Bestimmung der Strahlungsmengen erforderlich wäre, um die kleinen abstrahlungsbedingten Temperaturunterschiede zu bestimmen, während die benötigten Parameter nicht ausreichend exakt bekannt sind. [63]

In der vorliegenden Arbeit wird daher direkt die Temperatur eines Standardplatinwiderstandsthermometers gemessen, die bedingt durch die Netto-Abstrahlung unter Verwendung verschiedener Tauchrohrkonstruktionen wenige Millikelvin von der eigentlichen Fixpunkttemperatur abweichen kann. Dazu wurden unterschiedlich bearbeitete Tauchrohre in eine sonst unveränderte Fixpunktzelle eingebaut, so dass die gemessenen Unterschiede der Fixpunkttemperaturen Rückschlüsse auf den zu Grunde liegenden Strahlungstransport zulassen und eine Überprüfung der Thesen aus dem letzten Abschnitt erlauben.

Dafür wären Silber-Fixpunktzellen sehr gut geeignet, da diese gegenüber anderen Metallfixpunktzellen mit niedrigeren Temperaturen einen wesentlich dominanteren Strahlungstransport aufweisen. Allerdings ist bekannt, dass langfristige Messungen am Silber-Fixpunkt zu einer zunehmenden Beschädigung des Thermometers durch Diffusion von Verunreinigungen in den Platinwiderstandsdraht führen [57],[56]. Daher wurde stattdessen mit einem Aluminium-Fixpunkt gearbeitet und die Ergebnisse nur exemplarisch am Silber-Fixpunkt verifiziert. Zum Zwecke höherer Genauigkeit wurde nicht das Thermometer oder der Wasser-Tripelpunkt als Referenz ausgewählt, sondern eine zweite baugleiche Fixpunktzelle mit einem unveränderten Standardtauchrohr.

Die beiden Aluminium-Zellen wurden an der PTB hergestellt, entsprechen also in ihrem Aufbau dem üblichen Design (siehe Abschnitt 6.1). Für den Aluminiumfixpunkt benutzt man etwas längere Tauchrohre, hier sind sie etwa 59 cm lang, so dass nur noch wenige Typen von Standardplatinwiderstandsthermometern in Frage kommen. Der Widerstand des verwendeten Modells „R800-2“ von „Chino Corporation“ wurde jeweils mit einer Wechselstromwiderstandsmessbrücke, Modell F18, von „Automated Systems Laboratories“ bestimmt und daraus gemäß der ITS-90 die Temperaturdifferenzen errechnet.

Zunächst musste ein Referenzwert für die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Aluminium-Fixpunktzellen mit Standardtauchrohren bestimmt werden. Dazu und im

Folgenden immer wird der Wert der Fixpunkttemperatur benutzt, der als das Maximum der Temperaturkurve während einer von innen initiierten Erstarrung festgelegt ist [13]. Der Vergleich der Fixpunkttemperatur zeigte, dass die Vergleichs-Zelle "Al 146" bei Verwendung des gleichen Tauchrohrs etwa 0,9 mK höher liegt, als die Zelle "Al 109", deren Tauchrohr im Folgenden gegen andere ersetzt wurde. Die Unsicherheit dieser Messung und der nachfolgenden liegt im Bereich von etwa 0,3 mK.

Die folgende Abbildung 7.3 zeigt schematisch die untersuchten Tauchrohre und deren Bearbeitung, die Messergebnisse werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

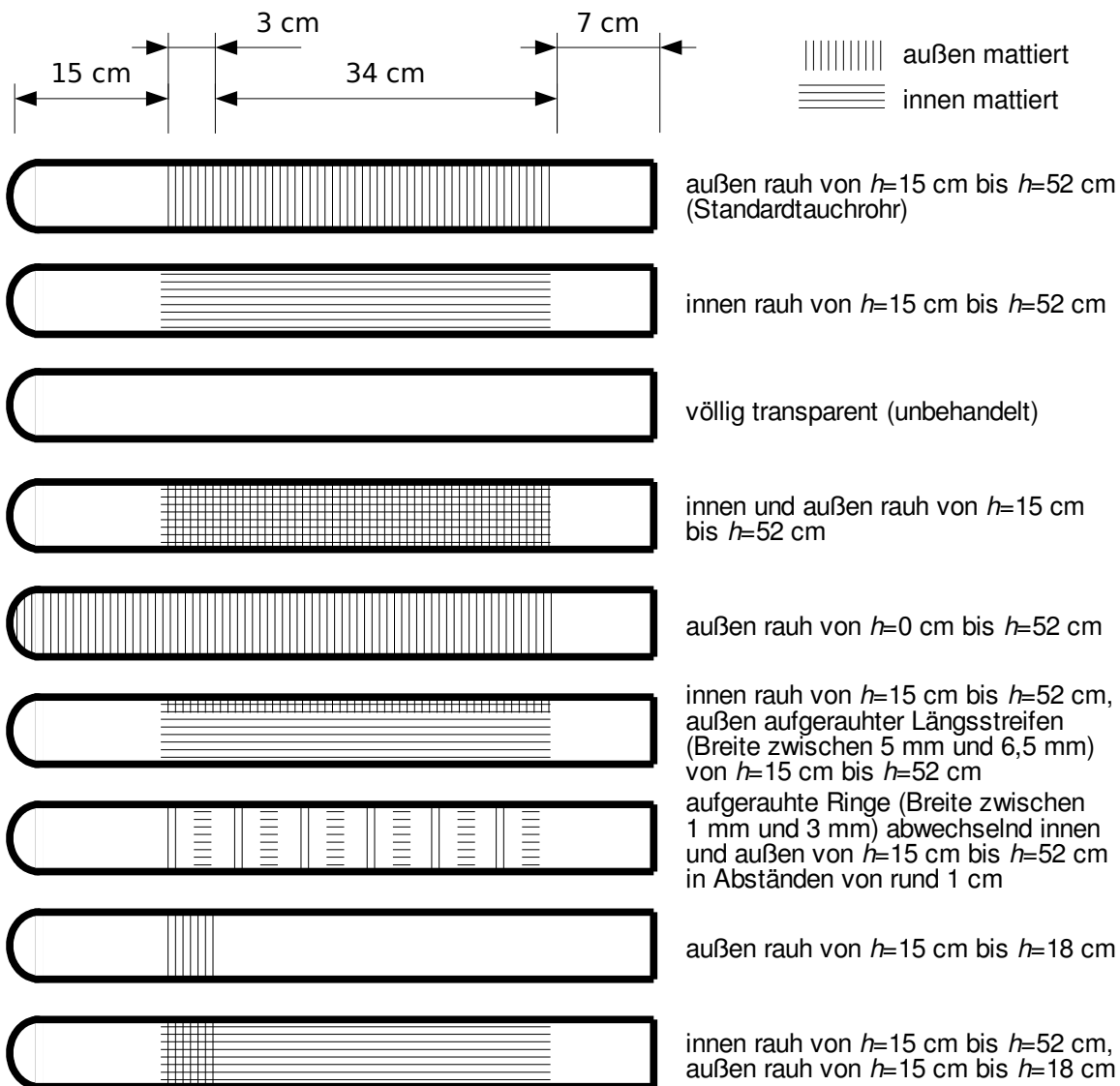


Abbildung 7.3: Prinzipskizzen der untersuchten Tauchrohrtypen

7.2.3 Ergebnisse

In der Tabelle 7.4 sind alle gemessenen Werte für die Fixpunkttemperaturveränderung im Zusammenhang mit den hier untersuchten Tauchrohren dargestellt. Die oben bestimmte

ursprüngliche Differenz der Fixpunkttemperaturen der beiden verglichenen Aluminium-Zellen von 0,9 mK wurde zwecks Übersichtlichkeit und besseren Vergleichbarkeit bereits abgezogen. "0 mK" entsprechen demnach einem Tauchrohr, das sich ebenso gut eignet, wie die etablierten, während negative Werte eine Vergrößerung des unerwünschten Netto-Strahlungstransports in der Zelle anzeigen. Signifikant positive Werte wären umgekehrt Anlass, die bisher verwendeten Tauchrohre durch das neue Design zu ersetzen.

Tauchrohr	ΔT / mK
Typ 1	=0
Typ 2	-16,7
Typ 2, andere Körnung	-17,0
Typ 3	-60
Typ 4	0
Typ 5	0
Typ 6	-1,4
Typ 7	-4,0
Typ 8	-4,3
Typ 9	-1,2

Tabelle 7.4: Temperaturverminderung am Aluminiumpunkt bei verschiedenen Tauchrohrbehandlungen

Etabliert sind dem Typ 1 entsprechende Tauchrohre, die von außen mittels Sandstrahlung mattiert wurden. Dabei wird der unterste Bereich (zwischen 10 cm und 20 cm) freigelassen, um durch den verbesserten Strahlungsübergang in radialer Richtung einen besseren Wärmekontakt zwischen Fixpunkt und Thermometer sicherzustellen [54]. Der Vergleich zwischen Typ 5 und Typ 1 in Tabelle 7.4 zeigt zwar, dass dieser Effekt am Aluminium-Fixpunkt vernachlässigbar ist, allerdings konnte am Silber-Fixpunkt ein Unterschied festgestellt werden. Ein vollkommen unbehandeltes Rohr (Typ 3) bildet den denkbar ungünstigsten Fall ab, also den mit der größtmöglichen Netto-Abstrahlung. Der resultierende Temperaturabfall, der hier zu rund 60 mK bestimmt wurde, ließe sich noch etwas vergrößern, indem nur der untere Teil des Tauchrohrs mattiert würde, um den thermischen Kontakt von Thermometer und Fixpunktzelle zu verschlechtern [63], dieser Fall ist aber für die Vergleiche hier nicht relevant.

Die Messungen mit den Typen 2 und 4 liefern einerseits die Antworten auf die gestellten Fragen, werfen aber gleichzeitig neue auf, die im nächsten Abschnitt geklärt werden sollen. Während die Zelle mit dem innen und außen behandelten Tauchrohr (Typ 4) gegenüber der originalen Aluminiumzelle mit dem nur außen sandgestrahlten Tauchrohr keine messbare Verbesserung zeigte, betrug der Abfall mit dem lediglich innen sandgestrahlten Tauchrohr (Typ 2) immerhin 17 mK - mehr als ein Viertel des Wertes von rund 60 mK beim unbehandelten Tauchrohr (Typ 3). Eine Wiederholung der Messung am Typ 2 mit einem weiteren Quarzrohr, bei dessen Sandstrahlung eine andere Körnung verwendet wurde, bestätigte das Ergebnis und zeigt, dass die speziellen Charakteristika der Mattierung unwesentlich sind.

7.3 Strahlwege im Tauchrohr

Warum ist ein Sandstrahlen der Innenseite des Tauchrohres bei weitem nicht so effektiv bezüglich der Wirkung als Strahlungsbarriere wie eines von außen? Und warum erbringt es außerdem keine zusätzliche Wirkung bei bereits vorhandener außenseitiger Sandstrahlung (vergleiche Abbildung 7.1)? Die Größe der aufgerauhten Oberflächen unterscheidet sich nur um wenige Prozent, und eventuelle Unterschiede der Qualität der Sandstrahlung können ebenso nicht der Grund sein, wie durch den Versuch mit den zwei identisch aufgebauten Tauchrohren (vom Typ 2) belegt wurde. Die Ursache soll in diesem Abschnitt gezeigt werden: Es gibt einen Strahlungsanteil, der nur mittels Totalreflektionen an der Außenwand des Tauchrohrs passiert und der durch eine ausschließliche Behandlung der Innenseite des Tauchrohrs nicht verhindert werden kann. Und umgekehrt gibt es keine Strahlung, die das Tauchrohr ungestreut durchlaufen kann, wenn die Außenwand aufgerauht wurde.

Damit das Thermometer die korrekte Temperatur des Fixpunktes misst, muss sämtliche vom Sensor emittierte Strahlung durch entsprechende Absorption immitierter Strahlung ausgeglichen werden. Anders formuliert darf vom Sensor ausgehende Strahlung nicht (oder wenigstens nur extrem unwahrscheinlich) auf Flächen mit signifikant abweichenden Temperaturen treffen und umgekehrt Strahlung solcher Flächen nicht auf den Sensor. Der Sensor des Thermometers möge also möglichst wenige zu kalte oder zu heiße Flächen "sehen" [8].

In diesem Abschnitt werden daher alle vom Sensor ausgehenden Strahlwege untersucht, die signifikante Wärmemengen zwischen Laborumgebung und Fixpunktinnerem transportieren können. Ein oder mehrmals gestreute oder gar absorbierte Strahlung spielt demnach keine Rolle. Da sowohl das Thermometer im Tauchrohr als auch der Grafitcontainer der Fixpunktzelle an der Außenseite des Tauchrohres praktisch keine Strahlung reflektieren, beschränken sich die zu betrachtenden Strahlwege auf den Bereich des Glasrohres selbst, wo sich die Photonen mittels Totalreflexionen an Innen- oder Außenwand ungestreut bewegen können.

Betrachtet man eine solche einzelne seitliche Reflexion eines beliebigen Lichtstrahls an einer Tauchrohrwand, so ändert sich dabei offenbar nichts an dessen Impulsanteil in Achsrichtung. Folglich kann jeder ungestreute (also nur gebrochene oder gespiegelte) Strahlungsweg einfacher als Überlagerung gedacht werden, aus einer gleichförmigen Be-

wegung in Achsrichtung und dem (durch die Reflexionen) veränderlichen vektoriellen Anteil in einer zur Achse senkrechten Ebene. Im Folgenden wird daher der Strahlverlauf nur in den zwei Dimensionen einer solchen Ebene betrachtet, mit einem fast beliebigen und davon unabhängigen zusätzlichen Impulsvektor senkrecht dazu, was die Darstellung wesentlich vereinfacht. (Diese Vereinfachung gilt allerdings nicht für die Berechnung von Transmissions- und Reflexionsanteil und das Kriterium für die Totalreflexion, für die der Winkel des Strahls relativ zur Tauchrohrwand im dreidimensionalen Raum maßgeblich ist.) Die separierte Bewegung in der zum Tauchrohr senkrechten Ebene ist, wie Abbildung 7.5 veranschaulicht, hochsymmetrisch, so dass nur zwei Sorten von Strahlwegen übrig bleiben: solche die abwechselnd zwischen Innen- und Außenwand hin und her reflektiert werden, sie sollen hier Typ B heißen, und solche, die nur an der Außenwand reflektiert werden, genannt Typ A.

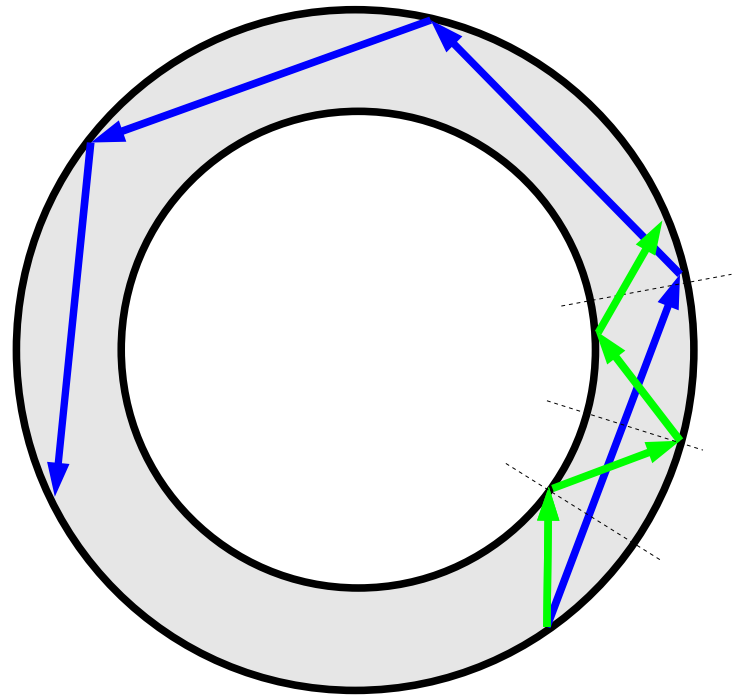


Abbildung 7.5: Projektion der Strahlwege auf einen Querschnitt des Tauchrohrs. Schwarz gekennzeichnet sind die Einfallslote der Reflexionen, das Quarzglastauchrohr ist grau. Strahlwegklassifikation: Typ A blau, Typ B grün. Die Einfallswinkel aller Reflexionen (Typ A) beziehungsweise jeder zweiten Reflexion (Typ B) sind offenbar jeweils identisch.

Letztere, die mit dem überlagerten vektoriellen Anteil in Achsrichtung spiralförmig aussehen, sind verantwortlich dafür, dass eine Sandstrahlung der Innenwand des Tauchrohrs nicht ausreicht. Es ist offensichtlich, dass eine rauhe Innenseite des Tauchrohrs zwar Strahlung des Typs B streut, aber nicht die Strahlung von Typ A. Da umgekehrt eine rauhe Außenseite sowohl den Typ A als auch den Typ B streut, ist ebenso ersichtlich, dass eine Mattierung der Außenwand nicht mehr wesentlich durch eine Sandstrahlung der Innenwand verbessert werden kann.

Nicht gesondert betrachtet wird der geringe Anteil von Strahlung der nach nur einer oder keiner Reflexion das Tauchrohr nach oben verlässt, da die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Strahlungsweg äußerst gering ist.

7.4 Experimentelle Schlussfolgerungen

Um die Unterscheidung der beiden Strahltypen weiter zu untermauern, wurde ein innen sandgestrahltes Tauchrohr, das also Strahltyp B verhindert, zusätzlich außen auf einem schmalen Längsstreifen sandgestrahlt (Typ 6), wie in Abbildung 7.6 gezeigt. Die Breite des des Streifens beim präparierten Tauchrohr schwankte zwischen 5 mm und 6,5 mm. Bei den verwendeten Tauchrohren (Außendurchmesser 10 mm, Innendurchmesser 8 mm) muss der sandgestrahlte (in der Abbildung schraffierte) Bereich außen rechnerisch

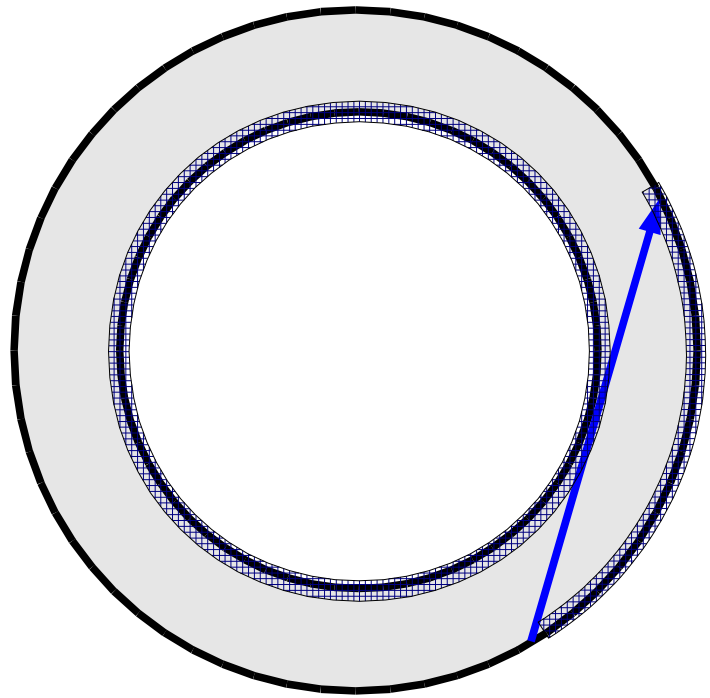


Abbildung 7.6: Querschnitt eines Tauchrohres, das durch Sandstrahlung innen (komplett) und außen (Längsstreifen ausreichender Breite) Strahlwege vom Typ A fast völlig verhindert.

6,5 mm breit sein, um fast alle Strahlung vom Typ A zu verhindern. Nach einer ausreichenden Anzahl von Totalreflexionen an der Außenwand werden so alle Strahlen vom aufgerauhten Gebiet gestreut. Das Experiment lieferte für dieses Tauchrohr einen Temperaturabfall von nur noch 1,4 mK gegenüber der Originalzelle, was gut durch die relativ unwahrscheinlichen Strahlwege erklärt werden kann, die nach nur wenigen Reflexionen im unbearbeiteten Gebiet des Tauchrohrs verlassen.

Eine weitere Bestätigung der Ausführungen im vorangegangenen Abschnitt ergibt sich durch die Messungen mit den Rohren von Typ 8 und 9. Der mit einer Länge von 3 cm zu kurze außen mattierte Bereich bei Typ 8 lässt Strahlung von beiden Typen (A und B) in etwa gleichem Verhältnis passieren, was zu einer ungefähr 4,3 mK zu tiefen Fixpunkttemperatur geführt hat. Die zusätzliche Mattierung der gesamten Innenseite des Tauchrohrs vom Typ 9 streut von der verbleibenden Strahlung den Anteil des Typs B und reduziert die Temperaturabweichung auf 1,2 mK. Das ist etwa dasselbe Verhältnis wie beim Vergleich der Tauchrohre der Typen 2 und 3 (dort: $p_{A/A+B} = 16,7 \text{ mK} / 60 \text{ mK} \approx 0,28$; hier: $p_{A/A+B} = 1,2 \text{ mK} / 4,3 \text{ mK} \approx 0,28$) und entspricht offenbar dem Strahlungsanteil von Typ A am Gesamtstrahlungsverlust des Temperatursensors.

Eine vereinfachte Monte-Carlo-Simulation ergab einen Wert von $p_{A/A+B} \approx 0,38$ für eines der verwendeten Tauchrohre für Photonen mit zufälliger Anfangsrichtung. Diese Zahl ist jedoch nicht universell, sondern nur kennzeichnend für die Anteile bei dieser konkreten Tauchrohrkonstruktion (10 mm Außendurchmesser, 1 mm Wandungsdicke). Bei relativ (im Verhältnis zum Außendurchmesser) dünnwandigen Glasrohren müsste der Wert geringer sein, da nur ein schmalerer Winkelbereich für Strahlung von Typ A möglich wäre, während sich der Winkelbereich für Typ B eher vergrößert. Für eine um 0,3 mm verringerte Wandungsdicke bei gleichem Außendurchmesser ergab die Simulation nur noch $p_{A/A+B} \approx 0,27$ (Programm geschrieben in C, im Anhang B, auf Seite 128). Diese verringerte effektive Wandstärke ergibt sich in der Realität auch durch nicht vermeidbare leichte irreguläre Krümmungen der Innenwand des Quarzrohres. Nicht berücksichtigt wurde, dass bestimmte Photonenrichtungen bereits durch die Eintrittsbedingungen in das Quarzrohr bevorzugt werden könnten, und dadurch $p_{A/A+B}$ in der Praxis von den berechneten Werten etwas abweichen kann.

Völlig unabhängig von dieser Versuchsserie wurde ferner ein Tauchrohr hergestellt, bei dem in Abständen von 6 mm bis 10 mm abwechselnd innen und außen zwischen 1 mm und 3 mm breite Ringe sandgestrahlt wurden, unter Auslassung der untersten 15 cm (Typ 7). Mit diesem Tauchrohr kann keiner der beiden unterschiedenen Strahlungstypen vollständig gestreut werden, nichtsdestotrotz dürfte die Effektivität stark abhängig von der konkreten Ausführung der Sandstrahlung, das heißt der Lage der Ringe, sein. Ein solcher Tauchrohrtyp wäre für Immersionsprofilmessungen im Bereich der Fixpunktzelle und speziell am Sensor des Thermometers interessant, da er einen guten horizontalen Wärmeaustausch ermöglicht. Im Experiment zeigte sich allerdings eine Temperaturdifferenz von etwa 4 mK zur Originalzelle, was als zu viel erscheint, um auf ausreichend Optimierungsspielraum hoffen zu lassen.

7.5 Zusammenfassung

Die Messungen haben einen signifikanten Unterschied ergeben, ob die Innen- oder Außenseite eines Tauchrohres einer Sandstrahlung unterzogen wurde. Eine raue Innenseite reduziert den Wärmetransport durch das „light-piping“ bei üblichen Tauchrohren nur um etwa 70% und ist daher keinesfalls ausreichend. Im Unterschied dazu ließ sich bei einer aufgerauten Tauchrohr-Außenseite bei 660°C kein Restwärmetransport feststellen. Dieser Unterschied ist, wie die theoretische Darstellung anschaulich gemacht hat, auf einen Strahlungsanteil zurückführbar, der nur an der Außenseite, aber nicht an der Innenseite gestreut werden kann. So konnte außerdem erklärt werden, dass man durch eine Sandstrahlung von sowohl Innen- als auch Außenseite der Tauchrohre keine

weiteren Verbesserungen erreicht. Dass außen sandgestrahlte Tauchrohre bereits optimal sind, ist dann aber ein deutliches Indiz dafür, dass der Strahlungstransport fast vollständig verhindert wird und zusätzliche Maßnahmen nicht erforderlich sind.

Die hier dargestellten Untersuchungen beziehen sich nur auf die Quarztauchrohre der Fixpunktzellen, die Ergebnisse lassen sich aber uneingeschränkt auch auf Thermometerumhüllungen anwenden und ebenso auf die Quarzrohre, in welche die Fixpunktzellen eingepackt werden. Die Wärmeleitung hingegen kann nicht verhindert werden, daher soll deren Bestimmung im nächsten Kapitel Platz eingeräumt werden.

8 Untersuchungen der stationären thermischen Effekte

Die Form der gemessenen Temperaturkurven bei typischen Phasenübergängen von Fixpunkten hängt in erheblichem Maße vom unerwünschten Wärmeaustausch zwischen dem Temperatursensor und der Umgebung der Fixpunktzelle ab. Daher dürfen diese sogenannten stationären thermischen Effekte keinesfalls vernachlässigt werden, wenn aus den Temperaturplateauformen zuverlässige Informationen über die Verunreinigungen, insbesondere deren Konzentration oder Verteilung, erhalten werden sollen. In diesem Kapitel wird eine Größe zur Quantifizierung des Einflusses parasitärer Wärmeströme, der (stationäre) thermische Durchgriff, eingeführt und gezeigt, wie man sie messen oder verringern und für eine Korrektur oder zur nicht-destruktiven Untersuchung des Fixpunktzellinneren verwenden kann. So wird unter anderem eine Begründung geliefert, warum uninitiierte Erstarrungen, also solche mit nur einer Phasengrenze, im Vergleich zu initiierten Erstarrungen, das heißt mit zwei Phasengrenzen, wesentlich weniger flache Temperaturplateaus und oft zu niedrige Fixpunkttemperaturen liefern.

8.1 Einleitung

Die stationären thermischen Effekte wurden bereits in Abschnitt 5.4.1 erörtert. Die gemessene Fixpunkttemperatur wird selbst im hypothetischen stationären Fall systematisch durch stetige Wärmeströme vom oder zum sensitiven Element des Thermometers verfälscht, deren Einfluss auf die gemessenen Temperaturverläufe häufig unterschätzt oder gar nicht berücksichtigt wird (beispielsweise in [64] und [65]). Der Grund für diesen Optimismus liegt darin begründet, dass thermische Effekte den Temperaturwert einer guten Fixpunktrealisierung nicht nennenswert beeinflussen; typische Beiträge zum Unsicherheitsbudget für Metall-Fixpunktzellen liegen im Bereich von 10 μK bis 400 μK [26],[18]. Diese Abschätzung ist zwar korrekt, gilt aber nur für einen (vorderen) Abschnitt der Temperaturkurven, insbesondere zum Beispiel für die Umgebung des Maximums der Erstarrungsplateaus. Im weiteren Verlauf typischer Fixpunktrealisierungen, wenn große Teile des Fixpunktmetalls erstarrt respektive geschmolzen sind, nimmt der Einfluss der parasitären Wärmeströme auf die gemessene Temperatur allerdings wesentlich zu und kann unter ungünstigen Umständen sogar völlig dominieren, wie sich im Folgenden (Abschnitt 8.2) zeigen wird. Dies ist ein weiterer Grund, warum die Temperaturplateaus der Fixpunktzellen nicht unbedacht extrapoliert werden sollten, wenn zuverlässige Aussagen über den Einfluss von Verunreinigungen auf die Fixpunkttemperatur gewonnen werden sollen (vergleiche [50] und [51]).

Aus der Literatur bekannte Methoden zur Untersuchung der stationären thermischen Effekte beschäftigen sich bisher nur mit der Frage, sicherzustellen, dass deren Einfluss auf den Fixpunktwert vernachlässigbar sei [58],[49],[8]. Das dazu vorgeschlagene Verfahren lässt den Experimentator während der Fixpunktdarstellung die Umgebungstemperatur des Fixpunktes, das heißt, die Temperatur des Hochtemperaturthermostaten variieren. Die Beschreibung des Testverfahrens in [49] lautet: "Another test for proper immersion in fixed-point cells [...] is to observe that the thermometer does not respond to imposed temperature oscillations of the furnace." In [8] wird der Test unter Berufung auf [58] und [66] folgendermaßen beschrieben: "The presence of incomplete shells resulting from improperly induced freezes can be detected by applying temperature oscillations to the crucible, the oscillation period of the order of 30 minutes and the peak-to-peak amplitude at the crucible wall being about 1 K. Resulting small temperature oscillations [...] constitutes clear evidence of the presence of incomplete shells, provided the thermometer is adequately immersed [...] On the other hand, if such oscillations are not observed it is clear that the temperature of the thermometer is determined only by the temperature of the solid-liquid interface, the thermal resistance between the coil and the interfaces, and the thermometer stem losses". Während [58] die einzige bekannte Veröffentlichung mit Messwerten von derartigen Temperaturschwankungen ist, enthält [66] leider keinen Hinweis auf das Verfahren.

Diese Art eines nicht-quantitativen Tests ist nur dazu gedacht, die Vernachlässigbarkeit parasitärer Wärmeströme am Temperatursensor zu zeigen, und erlaubt daher keine quantitative Aussage darüber, wie die gemessene Temperatur von der Fixpunkttemperatur, der Temperatur der Phasengrenzfläche im Fixpunktmetall, abweicht. Denn der gemessene Temperaturverlauf, also die Amplitude und Phasenverschiebung der Schwingung, in der Fixpunktzelle in einer Umgebung mit oszillierender Temperatur wird maßgeblich durch die Trägheit des Fixpunktzellsystems mitbestimmt, insbesondere durch dessen Wärmekapazität, aber auch durch die Wärmeleitfähigkeiten [67]. In anderen Worten, das mit dem beschriebenen Testverfahren gemessene Verhalten hängt nicht nur von den stationären thermischen Effekten ab, sondern ebenso von den instationären thermischen Effekten (siehe Abschnitt 5.4.2).

Die folgenden Abschnitte basieren auf wesentlichen Verfeinerungen dieser Methode. Um instationäre thermische Effekte sicher ausschließen zu können, darf die Temperatur des Thermostaten nicht kontinuierlich, sondern nur schrittweise (also in Stufen) geändert werden, wobei bei jedem Schritt eine Stabilisierung der Temperaturverteilung in der Fixpunktzelle und mithin auch der Temperatur des Thermometers abgewartet wird. Und indem dieses Verfahren nicht nur punktweise zur Kontrolle, sondern kontinuierlich während der gesamten Dauer einer Phasenumwandlung des Fixpunktmetalls angewandt

wird, lassen sich die stationären thermischen Effekte und vor allem deren Entwicklung während der Fixpunktrealisierung deutlich eingehender als bisher studieren.

8.2 Experiment

Da die hier dargestellten Ergebnisse zeigen werden, dass die stationären thermischen Effekte häufig unterschätzt werden, muss betont werden, dass sie mit der üblichen Ausstattung eines Thermometrielabors erhalten wurden, wie sie in in vielen Laboratorien weltweit zur Darstellung und Weitergabe der ITS-90 benutzt wird. Speziell zu erwähnen, weil eventuell Ursache der teils unerwarteten Größe der Messwerte, sind das Thermometer von „Hart Scientific“, das die Modellnummer 5681 trägt, und ein 3-Zonen-Fixpunktthermostat derselben Firma, mit der Modellnummer 9114, der eine Temperaturregelung in Schritten von $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ erlaubt. Das vertikale Temperaturprofil im Thermostaten zeigte bei einer Messung Inhomogenitäten von etwa 100 mK auf den untersten 15 cm . Der Widerstand des Platinwiderstandsthermometers wurde mit einer Widerstandsmessbrücke vom Typ F900 von „Automated Systems Laboratories“ gemessen, die ein sehr niedriges

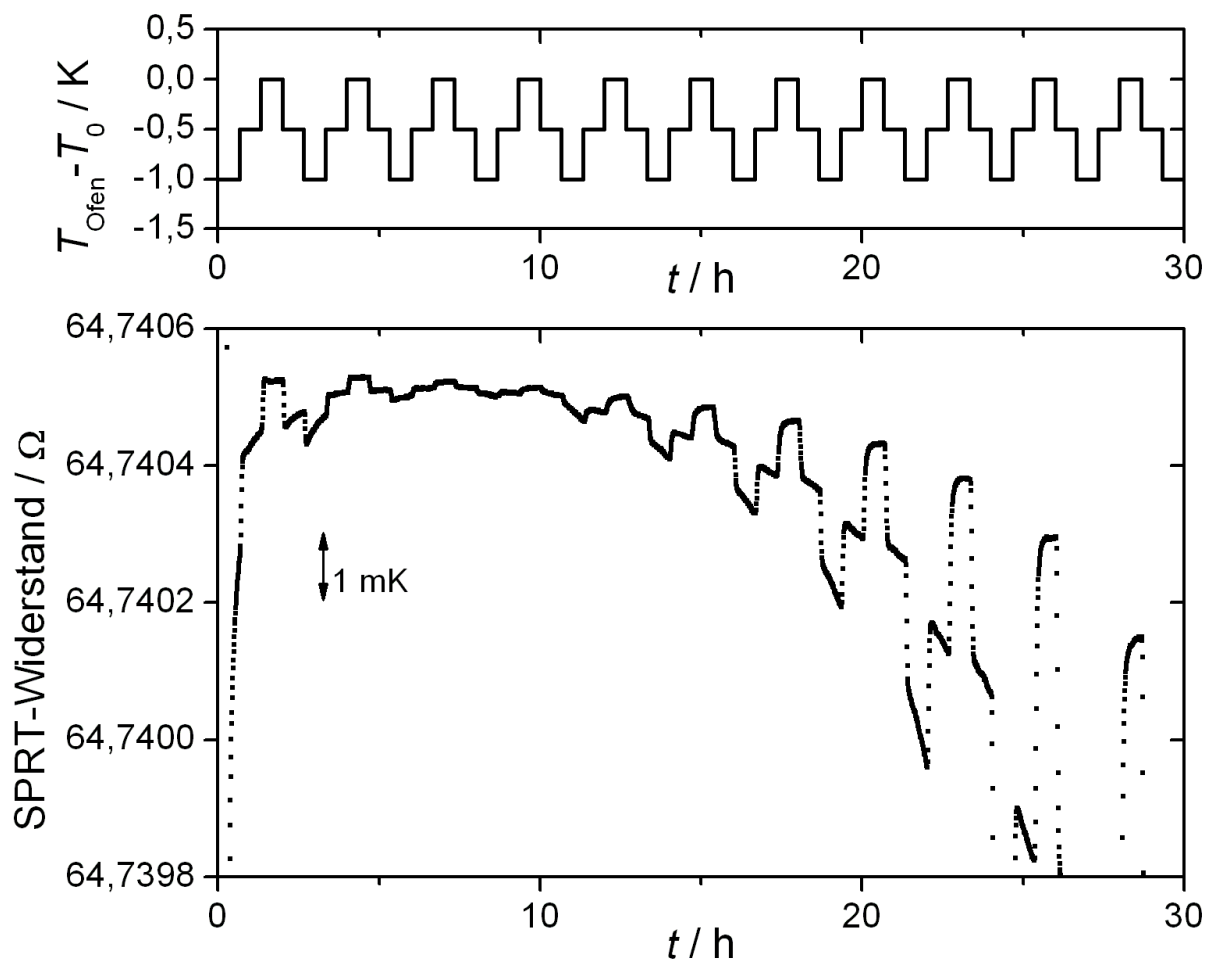


Abbildung 8.1: Beispielmessung zur Bestimmung des thermischen Durchgriffs bei einer Fixpunkterstarrung, oben: eingestellte Temperatur des Ofens, unten: gemessener Widerstand des Thermometers als Maß der Temperatur im Fixpunkt

Rauschen und kleine Unsicherheiten bietet (im Bereich von $2 \cdot 10^{-8}$) [68].

Die Vorgabetemperatur des Thermostaten wurde mittels eines selbst erstellten Computerprogramms geändert, zunächst in Schritten von 0,5 K, wobei sich nach ersten Vorabuntersuchungen eine Haltezeit von etwa 40 min als ausreichend erwiesen hat. Davon benötigt der Ofen etwa 5 min, um eine stabile Temperatur zu erreichen, und die Fixpunktzelle etwa 10 min. Das Diagramm 8.1 zeigt beispielhaft die eingestellten Temperaturen des Ofens und die gemessene Temperatur während des gesamten Verlaufes an einer uninitiierten Erstarrung in einem Zink-Fixpunkt. (Die Unterschiede zwischen uninitiierten und initiierten Erstarrungen wird Abschnitt 8.7 behandeln.)

Um die erhaltene Temperaturkurve mit herkömmlichen Fixpunktmessungen besser vergleichbar zu machen, ist es vorteilhaft, sie nicht als Funktion der Zeit sondern als Funktion von F , dem Anteil geschmolzenen Metalls in der Fixpunktzelle zu betrachten (Diagramm 8.2). Die Reskalierung von der Zeit auf F ist im Unterschied zu den sonst üblichen Fixpunktrealisierungen mit konstantem Wärmestrom nicht linear, da die variablen Thermostattemperaturen variable Erstarrungsraten zur Folge haben. Je deutlicher sich die

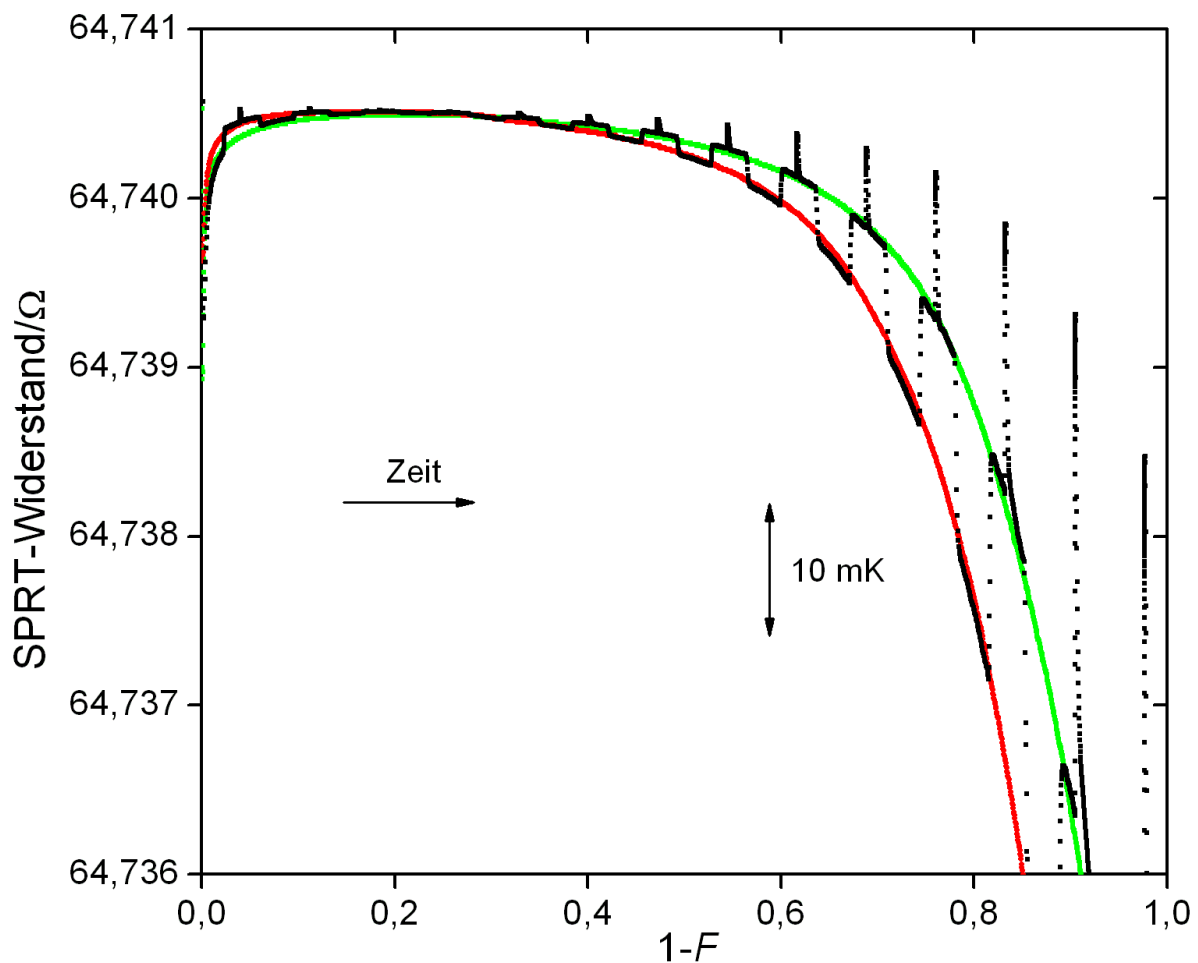


Abbildung 8.2: Der Vergleich desselben Temperaturplateaus wie in Abbildung 8.1 (schwarze Kurve, T_{Ofen} schrittweise wechselnd zwischen T_0 , $T_0 - 0,5 \text{ K}$ und $T_0 - 1,0 \text{ K}$) mit zwei Temperaturplateaus von Erstarrungen mit konstantem Wärmestrom (grün: $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 0,5 \text{ K}$, rot: $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 1,0 \text{ K}$)

Thermostattemperatur und die Fixpunkttemperatur unterscheiden, desto schneller nimmt F ab (oder zu, im Falle einer Schmelze). Folglich haben dann die „Stufen“, die sich im Diagramm 8.1 noch über eine gleiche Dauer von je 40 min erstrecken, bezüglich der Skala von F unterschiedliche Breiten, die der Menge des erstarrten Metalls, also der abgeführten Wärme entsprechen. Letztere ist in guter Näherung proportional zum Produkt aus zeitlicher Dauer und der Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Fixpunktzelle. Im Extremfall, wenn die Thermostattemperatur auf einen Wert sehr nah an der Fixpunkttemperatur eingestellt wurde, bleibt F während der 40 min konstant, und die „Stufe“ hat in der neuen Skalierung eine Breite von 0.

Im Ergebnis der Reskalierung zeigt Diagramm 8.2 den Vergleich der eben vorgestellten Messdaten mit zwei auf herkömmliche Weise gemessenen Erstarrungskurven (beide uninitiiert) bei konstantem Wärmestrom, wobei die eingestellten Temperaturen des Fixpunktthermostaten exakt denen entsprechen, die für die Messung mit veränderlichem Wärmestrom verwendet wurden (also 0,5 K und 1,0 K unter der Fixpunkttemperatur). Der Vergleich zeigt, dass man mittels einer Änderung der Thermostattemperatur zwischen den verschiedenen Fixpunktrealisierungen mit konstantem Wärmestrom „hin- und herspringen“ kann, ohne dass die Vorgeschichte der Fixpunktzelle einen messbaren Einfluss hinterlassen würde. Ein solches transientes Verhalten ist durch diffusionsbedingte Konzentrationsveränderungen an einer sich unterschiedlich schnell bewegenden Phasengrenzfläche nicht zu erklären. Außerdem müsste für Temperatursprünge dieser Größenordnung die Gesamtverunreinigungskonzentration in der Zelle 10 ppm übersteigen, während in der Fixpunktzelle nur etwa 1 ppm zu erwarten ist.

Wenn die Verunreinigungen aber als maßgebliche Ursache auszuschließen sind, dann müssen die Sprünge der unstetigen Kurven auf die stationären thermischen Effekte zurückzuführen sein, und ebenso die Abweichungen zwischen den Temperaturkurven, die mit unterschiedlichem, aber konstantem Wärmestrom gewonnen wurden.

Es existiert trivialerweise keine Erstarrung mit konstantem Wärmestrom unter quasi-adiabatischen Bedingungen, denn das hieße, dass die Thermostattemperatur gleich der Fixpunkttemperatur wäre und deswegen keine Schmelzwärme abgeführt werden könnte. Folglich gibt es keine Temperaturkurve einer kontinuierlichen Erstarrung, die mit den gemessenen Temperaturwerten während der jeweils 40 min langen Zeitintervalle übereinstimmt, in denen die Thermostattemperatur auf die Fixpunkttemperatur eingestellt wurde. Nichtsdestotrotz kann durch den Vergleich dieser Werte mit den Temperaturwerten bei den anderen beiden eingestellten Thermostattemperaturen belegt werden, dass der gemessene Einfluss auf die Fixpunkttemperatur linear abhängig von der Thermostattemperatur ist, was Diagramm 8.2 zunächst grob bestätigt.

Zum Nachweis dieser Linearität benötigt man neben der Temperaturänderung des Thermostaten $T'_{\text{Ofen}} - T_{\text{Ofen}}$ die Differenz der Temperaturen zwischen zwei gleichen Zuständen der Fixpunktzelle $T'_{\text{Thm}} - T_{\text{Thm}}$, das heißt zum gleichen Zeitpunkt während der Fixpunktrealisierung. Statt sich dazu auf die Reproduzierbarkeit des Experiments zu verlassen und verschiedene Kurven zu vergleichen, können aus der gemessenen Temperaturkurve mit schrittweise verändertem Wärmestrom an jeder „Stufe“ durch Extrapolation jeweils die beiden Temperaturwerte T_{Thm} vor der Änderung der Temperatur des Thermostaten und das hypothetische T'_{Thm} nach der Änderung gewonnen werden, wie in Abbildung 8.3 gezeigt. Für diese Extrapolation wurde ein Computerprogramm erstellt, das die Temperaturkurve jedes „Plateaus“ per linearer Regression annähert. Dabei werden jeweils etwa die ersten 10 min ausgeschlossen, in denen die zahlreichen Einlauf- und Relaxationsprozesse (die instationären thermischen Effekte) den Temperaturverlauf bestimmen.

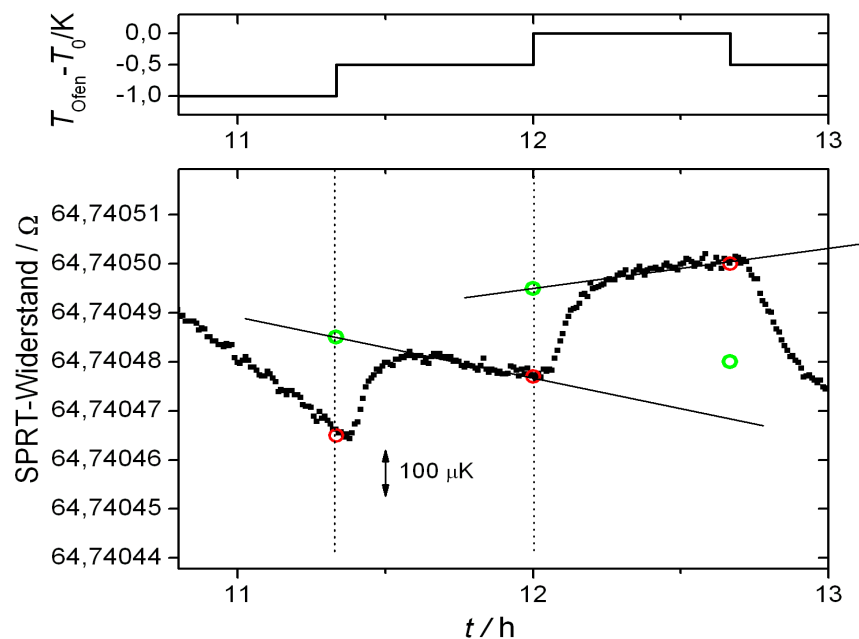


Abbildung 8.3: Beispiel für die nötige Extrapolation der Messdaten. Die roten Kreise kennzeichnen die Thermometertemperatur vor der Änderung der Temperatur des Thermostaten, die grünen die angenommenen Werte nach der Änderung

Abbildung 8.4 zeigt die aus den derart extrapolierten Werten berechneten

Temperatursprünge des Thermometers. Unsicherheiten ergeben sich durch das elektrische Rauschen bei der Temperaturmessung, das circa $10 \mu\text{K}$ beträgt. Zu dieser Unsicherheit bei der linearen Regression kommen weitere durch instationäre thermische Effekte, das sind insbesondere das langsame Einlaufen von T_{Thm} und die Instabilität von T_{Ofen} . Diese fallen allerdings erst gegen Ende der Fixpunktmessung ins Gewicht und tragen eine relative Unsicherheit in der Größenordnung von mehreren Prozent bei.

In der Darstellung (Abbildung 8.4) ist kein Unterschied zu erkennen, ob der Thermostat zwischen $T_0 - 0,5\text{K}$ und $T_0 - 1\text{K}$ oder zwischen T_0 und $T_0 - 0,5\text{K}$ gewechselt hat, sonst hätten sich mindestens zwei verschiedene Kurven ergeben müssen. ΔT_{Thm} ist also nur von ΔT_{Ofen} , aber nicht von T_{Ofen} abhängig, demzufolge ist der Zusammenhang zwischen ΔT_{Thm} und ΔT_{Ofen} linear.

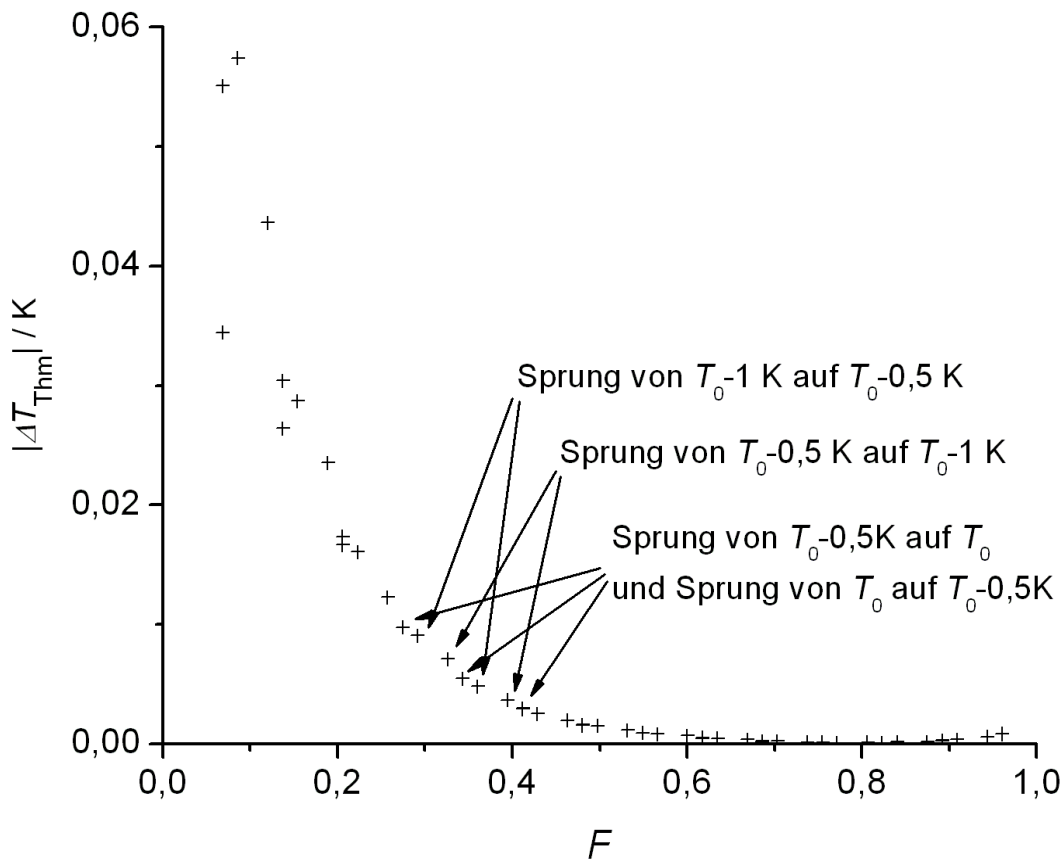


Abbildung 8.4: Die Entwicklung der Temperatursprünge aus Diagramm 8.2.

Wir führen an dieser Stelle einen Proportionalitätsfaktor ein und setzen:

$$\Delta T_{\text{Thm}} = \mu_{\text{Ofen}} \cdot \Delta T_{\text{Ofen}} \quad (8.2.1)$$

Diese neue Größe μ_{Ofen} ist der Hauptgegenstand der kommenden Abschnitte.

Gemäß seiner Festlegung hängt μ_{Ofen} zwar a priori vom Fixpunktzelldesign, von der Temperaturverteilung in der Umgebung sowie von den Parametern aller verwendeten Materialien ab und verändert sich, wie eben zu sehen war (Abbildung 8.4), während der Fixpunktrealisierung. Nichtsdestotrotz ist es, wie sich aus Diagramm 8.2 ergibt, da man die dortigen Übereinstimmungen nicht als zufällig annehmen kann, reproduzierbar (zumindest im Fall von Erstarrungen) und kann somit für eine konkrete Fixpunktrealisierung gemessen werden.

8.3 Korrektur

Wie sich leicht zeigen lässt, quantifiziert μ_{Ofen} den Einfluss der parasitären Wärmeströme auf die Fixpunkttemperatur. Dazu soll vereinfachend angenommen werden, dass die korrekte Fixpunkttemperatur in einer adiabatischen Umgebung, also mit $T_{\text{Ofen}} = T_0$, gemessen würde. Dann lässt sich aus Gleichung (8.2.1) sogar direkt die Gesamt-

temperaturabweichung bestimmen, die durch die Wärmeableitung bedingt wird:

$$T_{\text{Thm}} - T_0 = \mu_{\text{Ofen}} \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_0) + \dots \quad (8.3.1)$$

Wie sich bereits herausgestellt hat, ist diese Abweichung stark vom Zeitpunkt während der Fixpunktdarstellung abhängig. Somit erlaubt das hier vorgestellte Verfahren eine exakte Quantifizierung der stationären thermischen Effekte, während bisher pauschal ein konstanter Unsicherheitsbeitrag angenommen wurde. Darüber hinaus ermöglicht die Gleichung (8.3.1) folgerichtig eine Korrektur der Fixpunkttemperatur bei jeder realen Messung, was in der bekannten Literatur nicht erwähnt wird (vergleiche aber [69] und [18]).

Für die bisher betrachtete Beispielmessung ergibt sich μ_{Ofen} gemäß Gleichung (8.2.1) direkt aus den Werten der Abbildung 8.4, da ΔT_{Ofen} immer 0,5 K ist. Der jeweilige Betrag der Korrektur für die drei gewählten Thermostattemperaturen von T_0 , $T_0 - 0,5\text{K}$ und $T_0 - 1\text{K}$ ist gemäß Gleichung (8.3.1) jeweils das Null-, Ein- beziehungsweise Zweifache des Wertes aus der Abbildung 8.4.

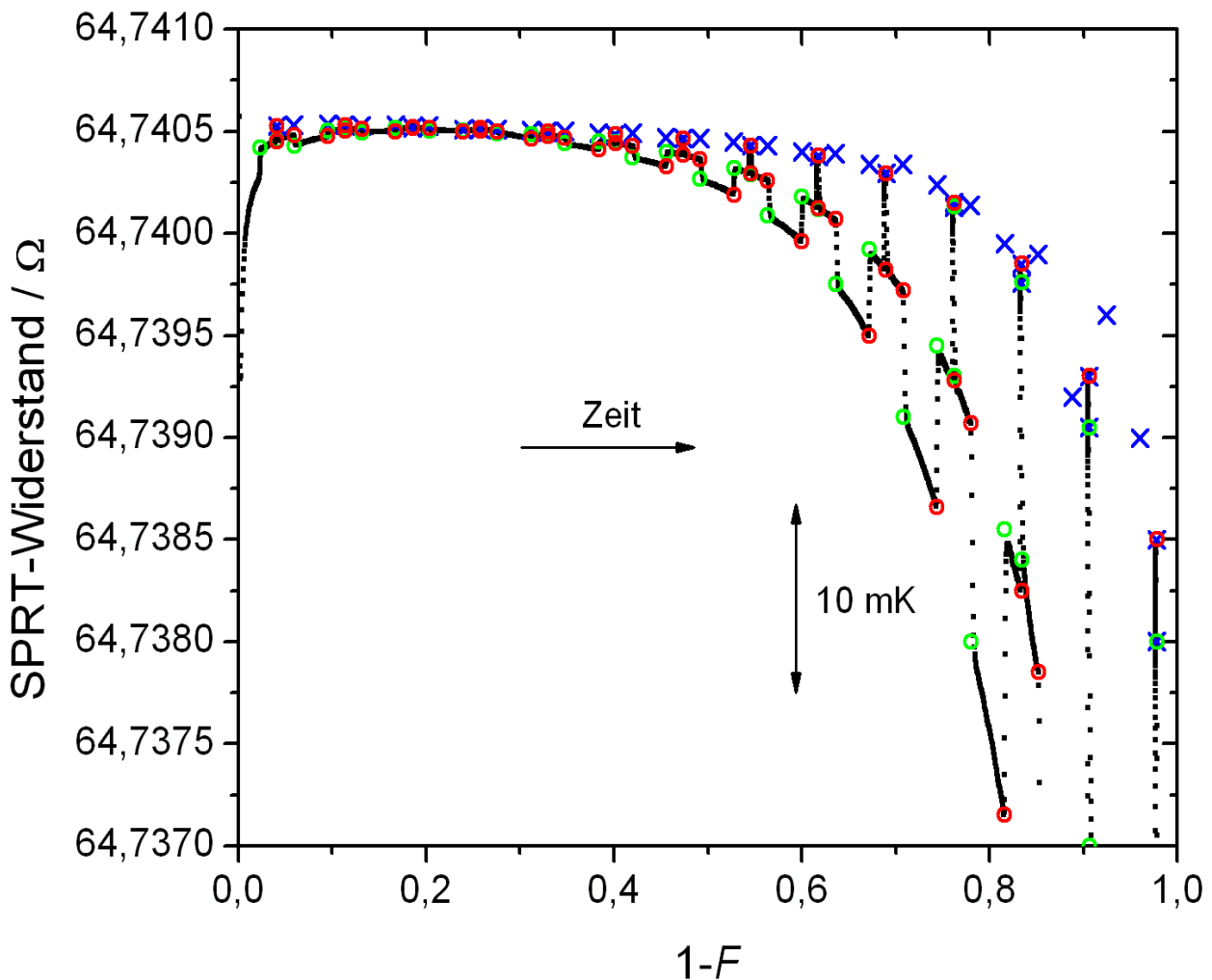


Abbildung 8.5: Korrektur der stationären thermischen Effekte an der Messung aus Abbildung 8.2. Rot und grün eingekreist sind die Werte aus der Regression des Temperaturverlaufs (siehe Abbildung 8.3), blaue Kreuze markieren die korrigierten Temperaturwerte.

In der Abbildung 8.5 ist das Ergebnis der Korrektur im Vergleich zu den ursprünglichen Messwerten gezeigt. Die Werte bei $T_{\text{Ofen}} = T_0$, welche nicht korrigiert werden mussten, stimmen gut mit den korrigierten Werten überein, wie wegen der Schlussfolgerung aus Diagramm 8.4 zu erwarten war. Umgekehrt wird aus dem Abstand der unkorrigierten Werte und unter Berücksichtigung von Bild 8.2 deutlich, dass die stationären thermischen Effekte hier einen dominierenden Einfluss auf die Form des Temperaturplateaus haben. Unter anderen Bedingungen, bei der Verwendung von Thermostaten mit größeren Bereichen homogener Temperatur oder besser geschirmten Fixpunktzellen und Thermometern, kann der Einfluss auch wesentlich geringer sein. Trotzdem muss festgestellt werden, dass aus einer Extrapolation der Temperaturplateaus ohne vorherige Korrektur stationärer thermischer Effekte keine verlässlichen Informationen erhalten werden können.

In Abschnitt 5.3.8 wurde ein solches Verfahren dargestellt, bei dem die gemessenen Temperaturplateaus über $1/F$ auf 0 beziehungsweise 1 extrapoliert werden. Obwohl von dessen Verwendung auch aus anderen Gründen abgeraten wird [50],[51], wird es auch

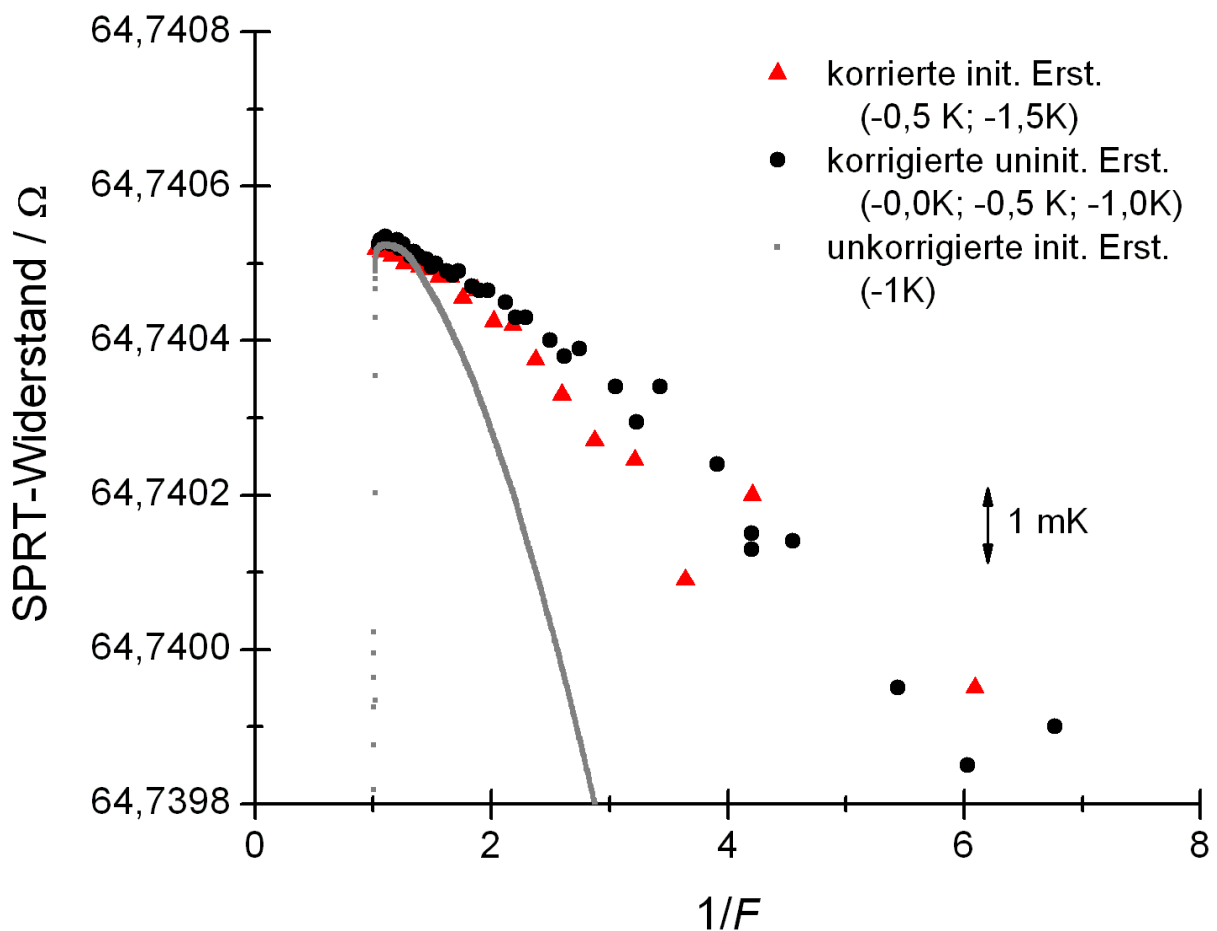


Abbildung 8.6: Der Vergleich zweier korrigierter Temperaturverläufe mit einem Standardplateau macht noch einmal deutlich, dass eine Korrektur der von der Zeit beziehungsweise F abhängigen stationären thermischen Effekte zu einer nicht vernachlässigbaren Verformung des Temperaturplateaus führt

noch in jüngster Zeit angewandt [70],[71],[72],[73]. Dabei wird die fälschliche Annahme zu Grunde gelegt, dass sich unerwünschte Fehlerquellen, darunter auch die thermischen Effekte, als Nichtlinearitäten (über $1/F$) offenbaren würden. Mit den gewonnenen Messergebnissen lässt sich das nun widerlegen, da augenscheinlich nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich die nicht-stationären Effekte (abschnittsweise) annähernd proportional zu $1/F$ verhalten. Im Gegenteil, die Darstellung in Abbildung 8.4 legt ein durchaus ähnliches Verhalten nahe.

Um mögliche Fehler bei der Extrapolation zu veranschaulichen, zeigt Abbildung 8.6 die korrigierten Werte der Abbildung 8.5 im Vergleich mit dem Temperaturplateau einer initiierten Erstarrung derselben Fixpunktzelle mit konstantem Wärmestrom bei $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 1 \text{ K}$. Der Anstieg des unkorrigierten Temperaturplateaus ist deutlich größer als der einer korrigierten Kurve. Die Signifikanz der Unterschiede und die Richtigkeit der Korrektur werden durch die korrigierten Werte einer weiteren völlig verschiedenen Fixpunktdarstellung bestätigt, einer initiierten Erstarrung mit einer Thermostattemperatur, die zwischen $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 0,5 \text{ K}$ und $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 1,5 \text{ K}$ hin- und hergeschaltet wurde. Die Missinterpretation des steileren Anstiegs der unkorrigierten Kurve kann offenbar ebenso wie andere Schwächen dieser Extrapolationsmethode zu einer Überschätzung der Verunreinigungsanteile im Fixpunktmetall führen (vergleiche [50],[51]).

8.4 Theoretischer Hintergrund

Bevor weitere Messergebnisse vorgestellt werden, soll zunächst gezeigt werden, dass die Formeln (8.2.1) und (8.3.1) nicht nur gute phänomenologische Näherungen sind, sondern dass die Linearität in einem stationären Fixpunktsystem allgemein gilt, solange die Temperaturdifferenzen nicht so groß sind, dass sich Materialparameter, wie zum Beispiel die Wärmeleitfähigkeit, signifikant ändern. Als zusätzliche Voraussetzung wird die Temperatur der Phasengrenze als konstant und homogen angenommen, also als unabhängig von der Geschwindigkeit der Phasenumwandlung und den diffusionsbedingten Konzentrationsunterschieden der Verunreinigungen sowie dem hydrostatischen Druck.

Die Wärmeleitung wird durch die Fouriersche Wärmeleitungsgleichung beschrieben [74]:

$$c_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \cdot \nabla T) \quad (8.4.1)$$

Oder für den stationären Fall:

$$\nabla \cdot (k \cdot \nabla T) = 0 \quad (8.4.2)$$

Die Randbedingungen für eine Fixpunktzelle ergeben sich durch die Temperatur der Phasengrenze Ψ :

$$T(\vec{x}) = T_0 \quad \forall \vec{x} \in \Psi \quad (8.4.3)$$

und die Aufnahme oder Freisetzung von Wärmeenergie an der Phasengrenze auf Grund der Phasenumwandlung:

$$k_L\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)-k_S\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)=\rho \cdot L \cdot v \quad \forall \vec{x} \in \Psi \quad (8.4.4)$$

wobei v die (lokale) Geschwindigkeit der Phasengrenze ist und $\frac{\partial T}{\partial n}$ der Temperaturgradient senkrecht zur Phasengrenze (vergleiche [75]). Es gibt nur wenige verfügbare Methoden, solche sogenannten Stefan-Probleme analytisch zu lösen, stattdessen wird mit numerischen Ansätzen gearbeitet, insbesondere bei komplexeren Geometrien [75], wie bei den hier betrachteten Fixpunktzellen [76].

Für die Herleitung ist daher ein anderer Ansatz nötig. Dazu sollen die der Elektrizitätslehre analogen thermischen Größen herangezogen werden. Dabei entspricht dem elektrischen Potential die Temperatur, der elektrischen Spannung eine Temperaturdifferenz, dem elektrischen Strom der Wärmestrom und dem elektrischen Widerstand der Widerstand.

Die Vereinfachung der stationären Wärmeleitungsgleichung (8.4.2) für einen homogenen Körper mit konstantem Querschnitt A ergibt einen Wärmestrom [77]:

$$\Phi=\frac{\partial Q}{\partial t}=\lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (8.4.5)$$

Definiert man dann den (absoluten) Wärmewiderstand des Körpers als:

$$R=\frac{\Delta x}{\lambda \cdot A} \quad (8.4.6)$$

ergibt sich daraus die dem Ohmschen Gesetz entsprechende Beziehung:

$$\Delta T=R \Phi \quad (8.4.7)$$

Diese gilt für beliebige Festkörper, in denen (8.4.2) gültig ist, daher auch in allen Teilen der Fixpunktzelle.

Für eine Fixpunktdarstellung gibt es neben den Wärmewiderständen Orte fester oder geregelter Temperatur zu berücksichtigen, wie die Phasengrenze, den Fixpunktthermostaten und die Laborumgebung. (Diese entsprechen keinen Spannungsquellen, sondern Potenzialquellen, denn sie realisieren keine feste Temperaturdifferenz, sondern eine konstante Temperatur.)

Das Thermometer ist an diese über ein komplexes Netzwerk thermischer Widerstände angekoppelt, welches in Abwesenheit weiterer Quellen stets auf sehr einfache Schaltungen, wie zum Beispiel die Darstellung in Abbildung 8.7 vereinfacht werden kann. Für thermische Widerstände gelten dieselben Umrechnungsformeln für Reihen-, Parallel-, Stern- und Dreieckschaltungen wie für elektrische Widerstände [77], [78], da all diese aus den in beiden Fällen gültigen Kirchhoffschen Gesetzen (Knoten- und Maschensatz) [79] entspringen.

Die folgende Herleitung bezieht sich auf eine von Abbildung 8.7 geringfügig abweichende Schaltung, bei der das Labor als Wärmequelle zunächst ausgelassen wird. Betrachtet werden sollen folglich neben dem Thermometer, genauer dessen Sensor (gekennzeichnet mit dem Index "Thm"), nur zwei Wärmequellen oder -senken, die Phasengrenze ("Phg") und der Hochtemperaturthermostat („Ofen“), in dem sich die Metallfixpunktzelle befindet. Weitere Wärmequellen können leicht ergänzt werden, da dieses System, wie auch das in Abbildung 8.7 eine hohe Symmetrie aufweist, und die Herleitung keine speziellen Voraussetzungen macht.

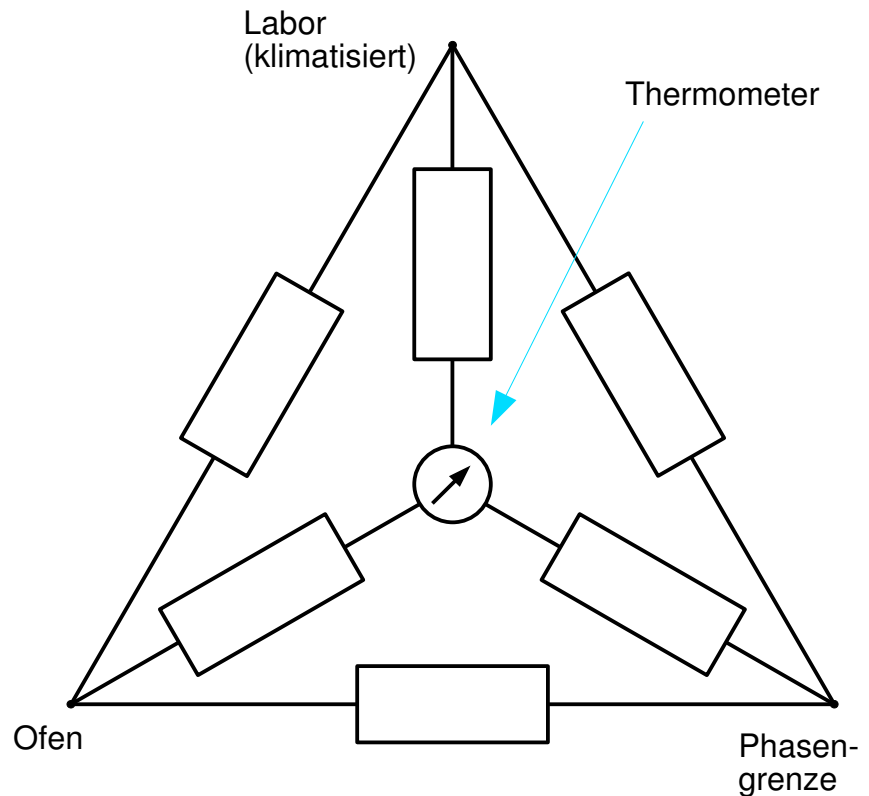


Abbildung 8.7: Wärmewiderstände in einer vereinfachten Fixpunktzelle. Labor, Thermostat und Phasengrenze haben jeweils eine konstante (absolute) Temperatur und sind über thermische Widerstände untereinander und mit dem Thermometerelement verbunden.

Im stationären Fall gibt es zwischen jeweils zwei beliebig (aus den drei zuvor genannten) gewählten Objekten i und j mit den Temperaturen T_i und T_j nun einen Wärmeaustausch (Wärmestrom $\Phi_{i,j}$ von i nach j), der sich gemäß der Definition des (absoluten) thermischen Widerstands (gemäß Gleichung (8.4.7)) schreiben lässt als:

$$\Phi_{i,j} = \frac{T_i - T_j}{R_{i,j}} \quad (8.4.8)$$

Der Wärmewiderstand $R_{i,j}$ zwischen i und j (siehe Abbildung 8.7) ist dann ein komplexer analytischer Ausdruck, der alle möglichen Pfade des Wärmeflusses $\Phi_{i,j}$ zwischen i und j und deren Wärmeleitungsvermögen berücksichtigt. Da in ihn alle Eigenschaften des Systems (Geometrie, Materialcharakteristika) sowie die Form und Lage der betrachteten Wärmequellen (Phasengrenze, Thermostat, ...) eingehen, ist dessen quantitative Analyse nicht ohne Weiteres möglich, sondern erfordert umfangreiche Modellrechnungen für jede konkrete Fixpunktzellrealisierung [76].

Im Folgenden wird aber nur die Aussage benötigt, dass sich diese Wärmewiderstände $R_{i,j}$ unter bestimmten Bedingungen nicht signifikant ändern. Damit das der Fall ist,

müssen Lage und Form der Phasengrenze (beziehungsweise der Phasengrenzen) im Allgemeinen unverändert bleiben, was einerseits unter adiabatischen Bedingungen näherungsweise angenommen werden kann - eine selbstinitiierte Umordnung (Rekristallisation, Diffusion,...) (vergleiche [80],[81]) wird vernachlässigt -, andererseits auch dann gilt, wenn man nur sehr kurze Zeiträume betrachtet, so dass wegen des begrenzten Wärmeaustauschs die Bewegung der Phasengrenzfläche minimal ist. Die anderen Parameter des Fixpunktzell-Ensembles sind normalerweise konstant: es gibt keine sich bewegende Teile und die Materialparameter bleiben fast unverändert, solange die Temperaturen T_i und T_j nur um wenige Kelvin geändert werden.

Um Formel (8.4.8) benutzen zu können, müssten die abgegebenen oder aufgenommenen Wärmeleistungen der betrachteten Wärmequellen und -senken bekannt sein, was aber nicht der Fall ist, mit Ausnahme des Thermometers. Dieses produziert nur sehr wenig Wärme (siehe Abschnitt 5.6.4), die im Verhältnis zu den anderen Wärmeströmen hier vernachlässigt werden kann und nur zu einem kleinen konstanten Offset der Fixpunkttemperatur führt. Die Summe aller Wärmeströme zum Thermometer darf daher als 0 angesetzt werden:

$$\Phi_{\text{Phg, Thm}} + \Phi_{\text{Ofen, Thm}} = 0 \quad (8.4.9)$$

Ersetzt man beide Wärmeflüsse durch die entsprechenden Ausdrücke in der obigen Formel (8.4.8), erhält man:

$$\frac{T_{\text{Phg}} - T_{\text{Thm}}}{R_{\text{Phg, Thm}}} + \frac{T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Thm}}}{R_{\text{Ofen, Thm}}} = 0 \quad (8.4.10)$$

und daraus [82]:

$$T_{\text{Thm}} = \frac{R_{\text{Phg, Thm}}^{-1} \cdot T_{\text{Phg}} + R_{\text{Ofen, Thm}}^{-1} \cdot T_{\text{Ofen}}}{R_{\text{Phg, Thm}}^{-1} + R_{\text{Ofen, Thm}}^{-1}} \quad (8.4.11)$$

(Die scheinbar umständliche Schreibweise unter Benutzung der Reziproken der Widerstände, die absoluten Wärmeleitfähigkeiten entsprechen, dient der Übersichtlichkeit und macht die allgemeinere Formel für mehr als 2 Wärmequellen/-senken offensichtlich.)

Um aus Gleichung (8.4.11) formal Gleichung (8.2.1) zu erhalten, sei:

$$\mu_{\text{Ofen}} := \frac{R_{\text{Ofen, Thm}}^{-1}}{R_{\text{Phg, Thm}}^{-1} + R_{\text{Ofen, Thm}}^{-1}} \quad (8.4.12)$$

und

$$\mu_{\text{ph}} := \frac{R_{\text{Phg, Thm}}^{-1}}{R_{\text{Phg, Thm}}^{-1} + R_{\text{Ofen, Thm}}^{-1}} \quad (8.4.13)$$

Damit lässt sich die gemessene Temperatur als gewichtetes Mittel der Temperaturen aller Wärmequellen interpretieren:

$$T_{\text{Thm}} = \mu_{\text{Phg}} \cdot T_{\text{Phg}} + \mu_{\text{Ofen}} \cdot T_{\text{Ofen}} \quad (8.4.14)$$

wobei ferner wegen (8.4.12) und (8.4.13) gilt:

$$\mu_{\text{Phg}} + \mu_{\text{Ofen}} = 1 \quad (8.4.15)$$

Weil sich eine (gute) Fixpunktrealisierung dadurch auszeichnet, dass sich die Temperaturen des Thermometers und der Phasengrenzfläche nur geringfügig unterscheiden, darf $\mu_{\text{Phg}} \approx 1$ angenommen werden, während die übrigen μ_i wesentlich kleiner sind. Intuitiver als Gleichung (8.4.14) sind demnach die Schreibweisen, die sich mit Gleichung (8.4.15) ergeben:

$$\begin{aligned} T_{\text{Thm}} &= (1 - \mu_{\text{Ofen}}) \cdot T_{\text{Phg}} + \mu_{\text{Ofen}} \cdot T_{\text{Ofen}} \\ &= T_{\text{Phg}} + \mu_{\text{Ofen}} \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Phg}}) \end{aligned} \quad (8.4.16)$$

Man beachte, dass die Gültigkeit der Gleichungen hierdurch keinesfalls eingeschränkt wird.

Die allgemeine Beziehung für eine beliebige Anzahl von Störquellen lautet:

$$T_{\text{Thm}} = T_{\text{Phg}} + \sum_i \mu_i \cdot (T_i - T_{\text{Phg}}) \quad (8.4.17)$$

mit den Gewichten in Verallgemeinerung von (8.4.12) und (8.4.13):

$$\mu_i = \frac{R_{i,\text{Thm}}^{-1}}{\sum_k R_{k,\text{Thm}}^{-1}} \quad (8.4.18)$$

Wobei gilt:

$$\sum_i \mu_i = 1 \quad (8.4.19)$$

Gleichung (8.4.17) ist bereits der gewünschte Nachweis von Gleichung (8.3.1). Gleichung (8.2.1) ergibt sich hieraus, indem wie in Abschnitt 8.2 beschrieben die Temperatur des Fixpunktthermostaten schrittweise geändert wird, während das Fixpunktzellsystem und die anderen Wärmequellen darüber hinaus nicht gestört werden. Die Temperaturen laufen daraufhin jeweils gegen die neuen Werte, zum Beispiel der Thermostat von T_{Ofen} auf $T'_{\text{Ofen}} = T_{\text{Ofen}} + \Delta T_{\text{Ofen}}$ und dadurch die gemessene Temperatur von T_{Thm} auf $T'_{\text{Thm}} = T_{\text{Thm}} + \Delta T_{\text{Thm}}$. Nach Einsetzen in Gleichung (8.4.17) (oder speziell (8.4.16)) folgt:

$$\Delta T_{\text{Thm}} = \mu_{\text{Ofen}} \cdot \Delta T_{\text{Ofen}} \quad (8.4.20)$$

Aus der Gleichung (8.4.18) ist ein Wertebereich der μ_i von 0 bis 1 abzulesen. Ferner ist zu sehen, dass die μ_i jeweils relativ den thermischen Kontakt zum Sensor des Thermometers kennzeichnen, genauer gesagt sind sie die Verhältnisse, in denen sich die Temperaturen anderer Wärmequellen (oder -senken) als der Phasengrenze störend auf die gemessene Fixpunkttemperatur auswirken. Für eine ideale Fixpunktmessung wären laut Gleichung (8.4.17) alle $\mu_i = 0$ (bis auf $\mu_{\text{Phg}} = 1$), im schlimmsten Fall gäbe es ein $\mu_i = 1$, und es wäre $\mu_{\text{Phg}} = 0$.

In der Interpretation der Gleichung 8.4.20 dämpft die Fixpunktzelle (das heißt die Phasengrenze oder die Phasenumwandlung) die Schwankungen der das Thermometer umgebenden „Temperaturquellen“ i jeweils um einen Faktor μ_i . In anderen Gebieten der

Physik wird für diesen Prozess der Begriff „Durchgriff“ benutzt, zum Beispiel der magnetische Durchgriff für magnetische Abschirmungen und der elektrische Durchgriff bei elektrischen Feldern. Den Begriff des (instationären) thermischen Durchgriffs gibt es bereits in der Bauphysik, im Fahrzeugbau und in der Strahlungsthermometrie, wo er angibt, welcher Anteil „außen“ anliegender Temperaturschwankungen „innen“ gemessen wird [83]. Die Werte liegen prinzipiell zwischen 0 und 1, wenn nicht zusätzliche Effekte, wie zum Beispiel Wärmestrahlung, berücksichtigt werden.

Der hier eingeführte Begriff des stationären thermischen Durchgriffs wird im Gegensatz zum instationären selten verwendet, denn er ist für Objekte ohne Temperaturregelung, wie zum Beispiel ein geparktes Fahrzeug, immer 1. Umgekehrt ist bei Fixpunkten nur der stationäre von Bedeutung, daher wird im Folgenden gelegentlich vereinfachend nur vom (thermischen) Durchgriff gesprochen. Für die Darstellung in [69] wurde die Bezeichnung „penetration ratio“ gewählt.

8.5 Auswirkung auf Immersionsprofile

Aus dem vorangegangenen Abschnitt ergeben sich über den Gültigkeitsnachweis der beiden Formeln (8.2.1) und (8.3.1) hinaus weitere Erkenntnisse. So kann und muss die Temperaturabweichung durch stationäre thermische Effekte in mehrere den jeweiligen Quellen der verursachenden Wärmeströme zugeordnete Terme aufgeteilt werden:

$$T_{\text{Thm}} = T_{\text{Phg}} + \mu_{\text{Ofen}} \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Phg}}) + \mu_{\text{Lab}} \cdot (T_{\text{Lab}} - T_{\text{Phg}}) + \dots \quad (8.5.1)$$

Die Messung und Korrektur des Terms $\mu_{\text{Ofen}} \cdot (T_{\text{Ofen}} - T_{\text{Phg}})$, der dem Fixpunktthermostaten zugeordnet wird, wurde bereits gezeigt. Leider ist eine analoge Bestimmung des zweiten Terms $\mu_{\text{Lab}} \cdot (T_{\text{Lab}} - T_{\text{Phg}})$ aus praktischen Erwägungen nicht möglich. Gerade deswegen darf die in Abschnitt 8.3 dargelegte Korrektur aber nicht als ausreichend aufgefasst werden, wenn man nicht die eben dort erwähnten möglichen Fehler in einer nur etwas reduzierten Größenordnung in Kauf nehmen will. Denn wie angedeutet wurde, entsprechen die Temperaturkurven, die lediglich um den Durchgriff des Thermostats korrigiert wurden, aber nicht um den Durchgriff der Umgebung, einer idealen Messung unter quasiadiabatischen Bedingungen nur dergestalt, dass die Thermostattemperatur fiktiv auf T_0 gesetzt wird. Wegen stets verbleibender Temperaturgradienten kann ein Restwärmeabfluss dennoch nicht verhindert werden.

Das zeigt sich auch am Immersionsprofil in einer Fixpunktzelle. Da die thermischen Widerstände zwischen der Umgebung der Fixpunktzelle und dem Thermometer von dessen Lage abhängig sind, muss auch der thermische Durchgriff von der Höhe des Thermometers in der Fixpunktzelle abhängig sein (vergleiche Abschnitt 8.4) und deswegen weicht der Temperaturverlauf entlang des Tauchrohres durch die parasitären Wärmeströme vom

idealen linearen Verlauf ab.

Zur Bestätigung dient Abbildung 8.8, die ein Immersionsprofil einer typischen Fixpunktrealisierung (konstanter Wärmestrom, $T_{\text{Ofen}} = T_0 - 1 \text{ K}$, Initiierung) im Vergleich mit dem Immersionsprofil unter gleichen Bedingungen zeigt, wobei $T_{\text{Ofen}} = T_0$ gestellt wurde. Der Einfluss des Ofens ist im letzteren Fall null, aber die Wärmeableitung an die Umgebung ist trotzdem präsent. So ist die zweite Kurve deutlich flacher, was man ebenso durch eine rechnerische Korrektur des Durchgriffs des Thermostaten erreichen könnte. Allerdings spielt der Durchgriff der Umgebung im oberen Teil der Fixpunktzelle offensichtlich eine weit größere Rolle, so dass das Verhalten trotzdem deutlich vom zu erwartenden linearen Verlauf abweicht [8].

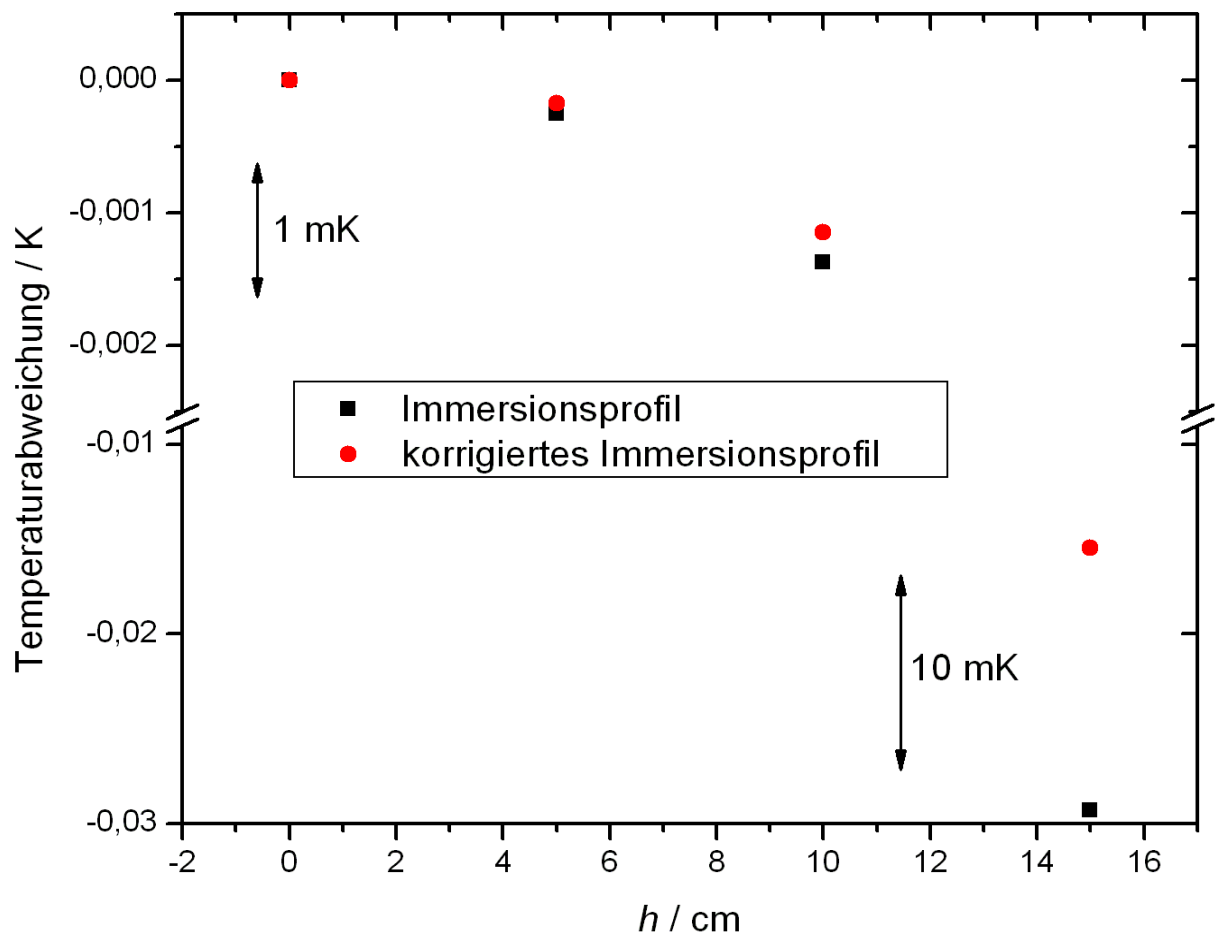


Abbildung 8.8: Normales Immersionsprofil und eines bei $T_{\text{Ofen}} = T_0$ im Vergleich belegen in beiden Fällen einen erheblichen, vom Thermometer ausgehenden Restwärmestromtransport, vergleiche Abbildungen 5.4 und 5.8

Immerhin könnte man aus dem erhaltenen Verlauf durch einen Vergleich mit dem theoretisch vorbestimmten linearen Verhalten auf μ_{Lab} schließen. Man beachte aber, dass eine Korrektur des Beitrages bezüglich des Immersionsprofils keine weiteren Information liefern kann, weil das nur auf das *vorausgesetzte* lineare Immersionsprofil führt. Solange kein geeignetes Verfahren für eine unabhängige Messung von μ_{Lab} bekannt ist, müssen

demzufolge ausreichende Längen der Fixpunktzellen und ebenso der temperaturhomogenen Bereichen der Thermostate sichergestellt werden, was ohnehin den allgemeinen Empfehlungen entspricht [8]. Kompliziertere Alternativen wären das Gegenheizen am Thermometerhals um die Wärmeflüsse auszugleichen, wie es an der PTB bei einem quasiadiabatischen Mini-Fixpunkt getan wird [48]. Die Platzierung einer zweiten Fixpunktzelle, die, solange sie erstarrt, wie eine Heizung funktioniert, ist die zu präferierende Lösung, da sie im Gegensatz zu einer geregelten Heizung eine Überkompensation thermischer Effekte vermeidet [84].

Aus dem Vergleich von μ_{Lab} und μ_{Ofen} lässt sich aber immerhin ermitteln, in welchem Verhältnis sich die beiden auf die Fixpunktzelltemperatur auswirken, da beide Einflüsse bei intakter Phasengrenze entlang des Tauchrohrs mit zunehmender Eintauchtiefe des Thermometers in gleichem Maße exponentiell abnehmen (vergleiche [18]). Eventuell kann so im Einzelfall eine Korrektur des stationären Durchgriffs des Ofens ausreichend sein.

8.6 Optimierung von Zelldesign und Ofenprofil

Neben der aufwändigen Möglichkeit, Fixpunktzelle und -thermostat durch reine Vergrößerung zu verbessern, bietet die Messung des thermischen Durchgriffs eine Möglichkeit, gezielt Details geeignet zu verändern. Naheliegender ist es, verschiedene, zufällig ausgewählte Designs von Fixpunktzelle und Thermostat in Verbindung zu testen, das heißt jeweils Messungen des thermischen Durchgriffs durchzuführen, und die geeignetsten auszuwählen. Weil jedoch die Menge der möglichen Einflussfaktoren vielfältig ist, da letztlich alle Geometrie- und Materialparameter (und sogar das eingestellte Temperaturprofil des Thermostaten) in den Durchgriff eingehen, müsste dazu eine praktisch nicht zu bewältigende Anzahl an Kombinationen ausprobiert werden. Dabei kann die Auswertung der Höhenabhängigkeit des Durchgriffs konkrete Hinweise auf mögliche Schwachpunkte der Fixpunktzelle geben.

Bei einer vollständigen Phasengrenze nimmt der thermische Durchgriff des Thermostaten nach oben hin stetig zu, Abbildung 8.8 bestätigt dieses Verhalten. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 8.9 den thermischen Durchgriff in einer Fixpunktzelle, bei welcher der Abstand zwischen der unteren Spitze des Tauchrohrs und dem Fixpunkttiegel zu kurz gewählt wurde. Dadurch ist das Fixpunktmetall im unteren Bereich der Fixpunktzelle bereits relativ zeitig komplett erstarrt. Die zuvor entstehenden Wärmebrücken (die aus Sicht des Thermometers Kältebrücken heißen müssten) führen dazu, dass der Durchgriff während der zweiten Hälfte der Fixpunkterstarrung in 5 cm Höhe kleiner ist als am Boden der Fixpunktzelle ($h=0$ cm).

Dasselbe Verfahren kann analog genutzt werden, um bei gegebener Fixpunktzelle das

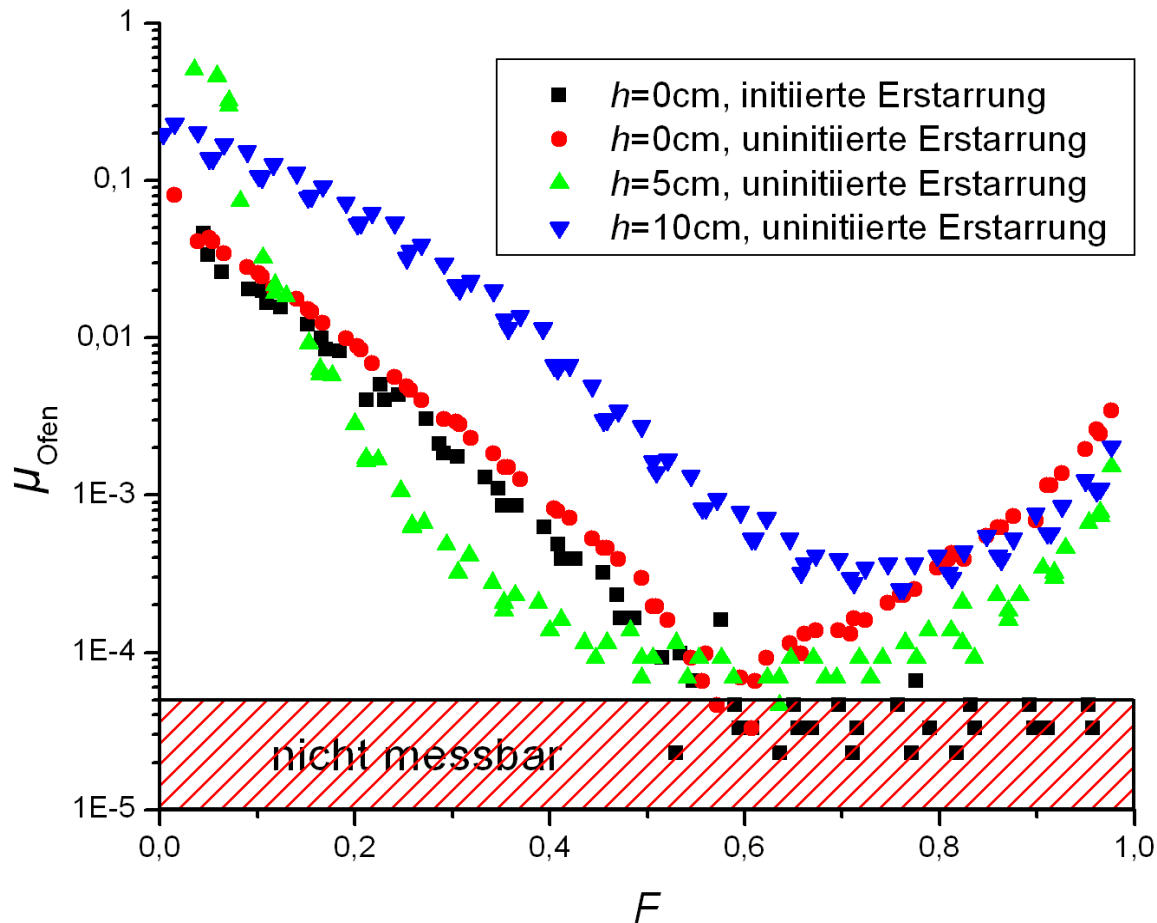


Abbildung 8.9: Abhängigkeit des thermischen Durchgriffs von der Höhe des Thermometers (gegenüber der tiefstmöglichen Position) in einer Zink-Zelle mit ungünstigem Design (siehe Text). Die gezeigte initiierte Erstarrung wird erst im folgenden Abschnitt besprochen.

Temperaturprofil des Fixpunktthermostaten zu optimieren. So lässt sich im letzten Beispiel der Mangel der Fixpunktzelle zumindest teilweise ausgleichen, indem die Temperatur am Boden des Thermostaten leicht erhöht wird.

Man beachte an dieser Stelle aber, dass es hierfür kein eindeutiges Optimierungskriterium gibt, da die Wärmeeinflüsse während der Fixpunktdarstellung nicht konstant sind. So könnte man einerseits versuchen, den minimalen Einfluss weiter zu verringern, um einen optimalen Fixpunktwert (nur Maximum der Erstarrung) zu erreichen, oder im Gegensatz dazu, den durchschnittlichen Einfluss der stationären thermischen Effekte zu reduzieren, um für Kalibrierzwecke ein möglichst langes Plateau zu ermöglichen.

8.7 Untersuchungen der Phasengrenze, Initiierungseffekte

Bewusst ausgelassen wurde bisher der Unterschied des thermischen Durchgriffs zwischen einer initiierten und einer uninitiierten Erstarrung, da zu dessen Interpretation die Resultate der anderen Abschnitte dieses Kapitels notwendig sein werden.

Im Vergleich typischer Erstarrungs-Temperaturplateaus fällt der große Effekt durch eine zweite Phasengrenze auf, Abbildung 8.10 zeigt das für einen Indium-Fixpunkt. Da die Temperatur im Falle der uninitiierten Erstarrung sehr langsam in das Plateau einläuft und das Maximum demzufolge deutlich von der Fixpunkttemperatur abweichen kann [85], finden uninitiierte Erstarrungen für Fixpunktdarstellungen keine Verwendung [8].

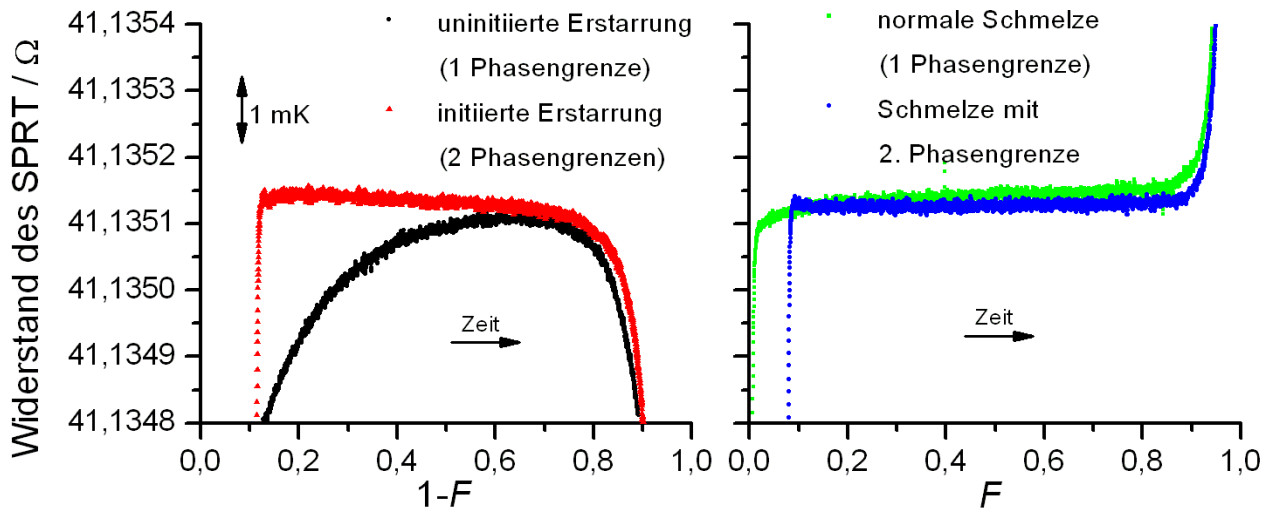


Abbildung 8.10: Einfluss einer zweiten Phasengrenze auf die Form des Temperaturplateaus bei verschiedenen Methoden der Fixpunktdarstellung am Beispiel eines Indiumfixpunktes; links: Erstarrung, rechts: Schmelze. Bei der uninitiierten Erstarrung dauert das Einlaufen ins Plateau mit Abstand am längsten.

Vergleicht man umgekehrt Schmelzplateaus mit einer respektive zwei Phasengrenzen, sind dort die Unterschiede durch die zweite Phasengrenze wesentlich kleiner (Abbildung 8.10, vergleiche aber [86],[87]). Es ist naheliegend, dass diese Asymmetrie in der Möglichkeit der Unterkühlung von Schmelzen begründet sein muss, denn eine entsprechende Überhitzung von festem Material ist nicht bekannt und andere signifikante Unterschiede zwischen fester und flüssiger Phase, wie zum Beispiel die Konvektion, sind vernachlässigbar.

Eine mögliche Erklärung auf dieser Grundlage ergibt sich aus der Berücksichtigung der *instationären* thermischen Effekte. Während bei einer Schmelze die Temperatur der Zelle kontinuierlich gegen die Phasenübergangstemperatur läuft und so in dem Moment, in dem die Phasengrenze an den heißesten Stellen im Material entsteht (wenn man hier Pre-Melting-Effekte vernachlässigt), die gesamte Zelle eine Temperatur sehr nah an der Fixpunkttemperatur hat, muss bei einer Erstarrung die Phasengrenze die nötige Energie liefern, um die stark unterkühlte Schmelze in der Fixpunktzelle auf die Fixpunkttemperatur aufzuheizen. Dieser Prozess wird durch eine zweite Phasengrenze wesentlich beschleunigt, nicht zuletzt auf Grund der Nähe dieser zum Thermometer.

Nichtsdestotrotz sind die instationären thermischen Effekte unmöglich die Hauptursache,

wie zwei Beobachtungen belegen sollen. Zum einen muss davon ausgegangen werden, dass der eben beschriebene Approximationsprozess bei einer Erstarrung typischerweise spätestens nach einer Stunde abgeschlossen sein sollte, während Messungen bestätigen, dass der stetige Anstieg der Temperatur bei einer uninitiierten Erstarrung auf etliche Stunden oder sogar Tage ausgedehnt werden kann, wenn der konstante Wärmestrom nur entsprechend klein gewählt wird. Zum zweiten dauert die Approximation neuer Temperaturwerte nach einer Änderung des Atmosphärendruckes nur wenige Minuten, obwohl auch hier instationäre thermische Effekte zum Tragen kommen.

Es könnten nun noch weitere mögliche Erklärungen durch Relaxationsprozesse diskutiert werden, die bei ähnlichen Beobachtungen herangezogen werden, wie zum Beispiel Kristallumordnungen (die bei Fixpunkten in anderen Temperaturbereichen bereits als wichtige Quelle von Temperaturabweichungen bestätigt werden konnten [80],[81]). Es soll aber stattdessen gezeigt werden, dass stationäre thermische Effekte, und zwar speziell durch „Löcher“ in der Phasengrenze, also Wärmebrücken, die maßgebliche Ursache für den Unterschied zwischen den Erstarrungsplateaus initiiert und uninitiiert sind, was früher bereits vermutet worden ist [85]. Letztlich wird damit demonstriert, dass die Messung des thermischen Durchgriffs eine leicht anwendbare Methode ist, um auf nicht-destruktivem Weg Aussagen über die Ausbildung einer vollständigen und geschlossenen Phasengrenze während einer Fixpunktrealisierung zu gewinnen (vergleiche die Experimente zum Beispiel in [58],[88], bei denen zu diesem Zweck die Fixpunktzellen während der Phasenumwandlung dekantiert wurden).

Die Abbildung 8.11 zeigt in einer halblogarithmischen Darstellung die Entwicklung des thermischen Durchgriffs

des Ofens für die anfangs in diesem Kapitel genutzte Zelle am Boden des Tauchrohrs für initiierte und uninitiierte Erstarrung. Im unteren Teil des Diagramms ist der Bereich markiert, wo die Unsicherheit die Messwerte übersteigt. Temperaturunterschiede ließen sich bei den Messungen nur ab einer Größe von etwa $50 \mu\text{K}$ zuverlässig feststellen, was

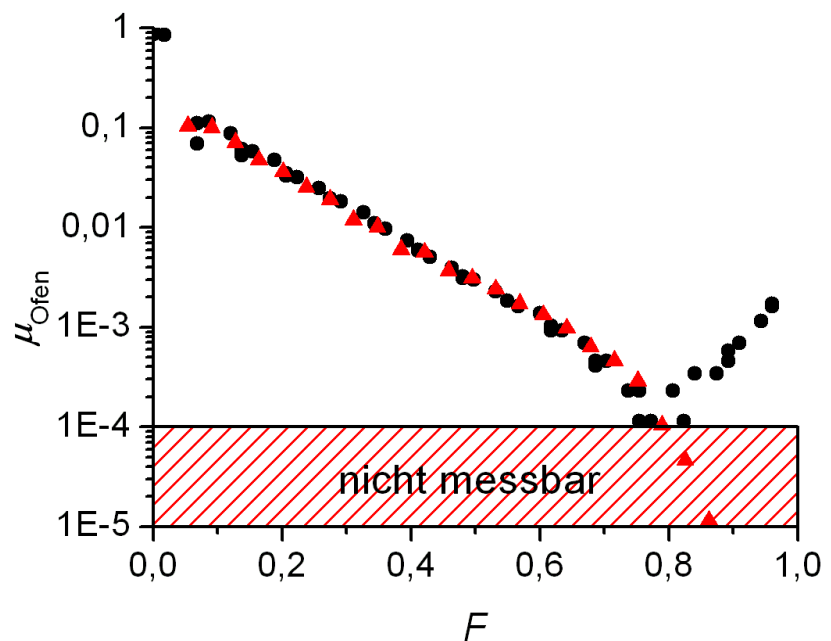


Abbildung 8.11: Vergleich des thermischen Durchgriffs bei Erstarrungen mit einer und mit zwei Phasengrenzen

bei $\Delta T_{\text{Ofen}} = 0,5 \text{ K}$ einer Unsicherheit von μ_{Ofen} von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ entspricht. Bei größerem thermischem Durchgriff, also im linken Teil des Diagramms spielen außerdem relative Fehler bei der Regression und zunehmend instationäre thermische Effekte eine Rolle, so dass dort mit Unsicherheiten von mehreren Prozent zu rechnen ist.

Der stationäre Durchgriff ist, wie zu sehen war, im ersten Teil der uninitiierten Erstarrung, dort wo scheinbar das langsame Einlaufen der Thermometertemperatur zu beobachten ist, verhältnismäßig groß und beeinflusst so signifikant den gemessenen Temperaturverlauf. Dass die stationären thermischen Effekte in diesem Maßstab sogar der einzige Effekt sind, der zu der Abweichung von der Fixpunkttemperatur führt, belegt Abbildung 8.12. Diese zeigt initiierte und uninitiierte Erstarrungen mit und ohne Korrektur der Wärmeableitung zum Thermostaten. Aus der Übereinstimmung aller korrigierten Kurven ergibt sich, dass zumindest in der Anfangsphase nur der Durchgriff des Thermostaten für die tiefere Lage des Temperaturplateaus einer uninitiierten Erstarrung verantwortlich ist, nicht aber der Durchgriff der Umgebung. Ferner zeigt sich, dass man mit einer korrigierten uninitiierten Erstarrung einen fast ebenso zuverlässigen Fixpunktwert

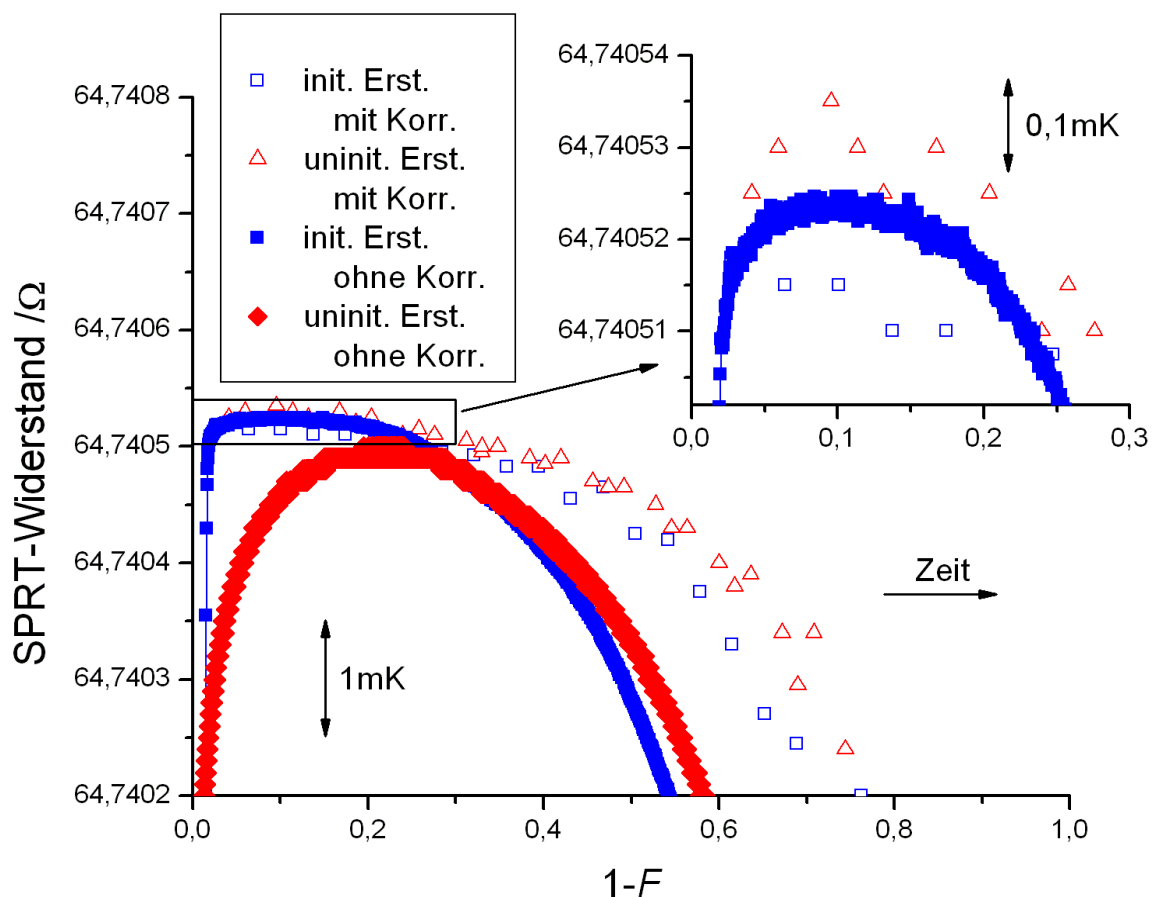


Abbildung 8.12: Vergleich von korrigierten und unkorrigierten Erstarrungsplateaus an einem Zink-Fixpunkt. Offenbar liefert das Maximum einer korrigierten uninitiierten Erstarrung einen fast ebenso zuverlässigen Fixpunktwert wie eine normalerweise verwendete initiierte Erstarrung. Obwohl die Plateaus bewusst mit unterschiedlichen Parametern gemessen wurden, liegt die Streuung nur bei etwa $100 \mu\text{K}$.

wie mit einer initiierten Erstarrung erreichen kann.

Der Vergleich in Abbildung 8.11 wirft aber noch zwei neue Fragen auf. Warum sind die thermischen Durchgriffe des Ofens am Anfang der Erstarrung (rechts) so unterschiedlich und warum stimmen sie fast im gesamten übrigen Verlauf (links) völlig überein? Beides kann kein Zufall sein, da man in Abbildung 8.9 an der Entwicklung des thermischen Durchgriffs in einer anders aufgebauten Zelle dasselbe Verhalten beobachten kann.

Die zweite Frage kann hier nicht vollständig erhellt werden. Scheinbar ist die zweite Phasengrenze im hinteren Teil des Plateaus ohne Wirkung. Es könnte sein, dass die Zelle von oben nach unten durcherstarrt, und so ein annähernd exponentiell zunehmender Einfluss der Ofentemperatur auf die Thermometertemperatur festzustellen ist. Für die andere, zuerst gestellte Frage gibt es aber eine Antwort, die zudem Rückschlüsse auf die Phasengrenze zulässt.

Wenn die Phasengrenze im Fixpunkt das Thermometer nicht vollständig umschließt, sind die Werte des stationären thermischen Durchgriffs relativ hoch. Im Umkehrschluss sind besonders hohe Werte für den thermischen Durchgriff in der Nähe von $\mu_{\text{Ofen}} \approx 1$, wie sie bisher zum Beispiel am Ende einer Fixpunktdarstellung gemessen wurden, immer ein Zeichen dafür, dass die Phasengrenze nicht intakt ist. (Man beachte, dass die Summe aller Durchgriffe 1 ist, weshalb $\mu_{\text{Ofen}} = 1$ in der Regel nicht erreicht werden kann.) Je näher am Thermometer eine solche Wärmebrücke liegt, umso höher ist auch der zu messende Durchgriff, was letztlich auch die Grundlage der Höhenabhängigkeit des Durchgriffs (im vorigen Abschnitt) ist.

Solche Wärmebrücken könnten auch zu Beginn einer Erstarrung entstehen, wenn eine große Zahl von Dendriten in der unterkühlten Schmelze wachsen. Ein Vergleich der Kurven in Abbildung 8.11 widerspricht dieser These allerdings, da diese Dendriten bei beiden Erstarrungstypen auftreten müssten. Nur durch eine sehr zeitige Initiierung, noch vor der Unterkühlung der Schmelze, könnten Dendriten verhindert werden, was bei dieser Messung jedoch nicht der Fall war. Trotzdem war bei der initiierten Erstarrung der gemessene stationäre thermische Durchgriff zunächst mindestens drei Größenordnungen geringer als bei uninitiierten Erstarrung.

In einem weiteren Experiment konnte bestätigt werden, dass durchgewachsene Dendriten, die als Wärmebrücken fungieren, nicht als Ursache für die Abweichung in Frage kommen. Dabei wurde bei einer uninitiierten Erstarrung kurz nach Beginn der Rekaleszenzphase mit einem Heizstab das Tauchrohr der Fixpunktzelle von innen erwärmt, so dass festes Fixpunktmetall am Tauchrohr sicher ausgeschlossen wurde. Der gemessene stationäre Durchgriff änderte sich dadurch aber nicht.

Eine geringere Wärmeableitung am Tauchrohr im Falle der initiierten Erstarrung durch die wesentlich nähere innere Phasengrenze kommt aber ebenso nicht als Erklärung in Frage,

da Abbildung 8.9 eine Zunahme des Durchgriffs auf den untersten 10 cm im Tauchrohr widerlegt. Wenn eine Wärmeableitung nach oben aber ausgeschlossen werden kann, so muss der untere Teil der Phasengrenze zumindest im Falle einer uninitiierten Erstarrung „Löcher“, das heißt Durchgangsstellen für Wärme, enthalten.

Genauere Aussagen über deren Lage kann man zwar nicht erschließen, allerdings legen geometrischen Einschränkungen deren Entstehung nahe. Durchgehende Dendriten zwischen Innen- und Außenwand des Grafitcontainers wurden bereits ausgeschlossen, also muss in der Nähe des Tauchrohrs eine Schmelze vorhanden sein. Diese ist genau dann unterkühlt, wenn dem Fixpunktthermostaten eine Temperatur unter der Fixpunkttemperatur vorgegeben wird (wie sich aus den theoretischen Erörterungen ergibt), denn dann ist vor allem der Grafitcontainer, der das Fixpunktmetall umgibt, deutlich kälter als die Schmelze. Wäre nun bereits eine geschlossene feste Schicht auf dieser Hülle gewachsen, so muss notwendig eine geschlossene Phasengrenze zwischen der Schmelze in der Nähe des Thermometers und dieser festen Schicht liegen. In diesem Fall wäre ein sehr kleiner thermischer Durchgriff zu erwarten und dessen Zunahme mit der Höhe im Tauchrohr. Beides widerspricht den Messungen. Daraus folgt, dass *keine* geschlossene feste Schicht auf der äußeren Hülle gewachsen ist.

Da aber in Abbildung 8.9 auch keine signifikante Zunahme des Durchgriffs auf den untersten 10 cm im Tauchrohr zu bestätigen ist, muss im unteren Teil der Fixpunktzelle durchaus ein Phasenübergang stattfinden, ist also irgendwo an der Außenwand Material erstarrt. Daraus darf geschlossen werden, dass einerseits Teile der Zellwand mit erstarrtem Fixpunktmaterial bedeckt sind und andererseits Teile der (kalten) Zellwand direkten Kontakt zur unterkühlten Schmelze haben. Das wurde ebenso bei den bereits erwähnten Dekantier-Experimenten in [58],[88] beobachtet.

Zu Beginn der Erstarrung entstehen durch Kristallisationskeime erste Kristalle auf der Oberfläche der Grafitwand, aber keine geschlossene Schicht. Diese geben ebenso wie die umgebende Schmelze Wärme ab, wodurch sie zu weiterem Wachstum angeregt werden. In der Nähe der Phasengrenze erwärmt sich durch das Freiwerden von Schmelzwärme die Schmelze bis auf die Fixpunkttemperatur. Im Gegensatz zur gängigen Meinung bleiben aber Teile der

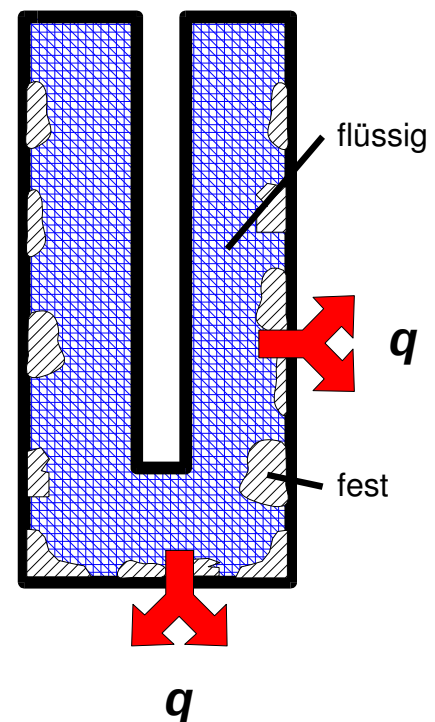


Abbildung 8.13: Beispiel einer nicht geschlossenen Phasengrenze im Fixpunkt als Erklärung für den großen thermischen Durchgriff bei einer nicht-initiierten Erstarrung

Schmelze leicht unterkühlt, da sie ständig weitere Wärme an die Grafitwand verlieren. Diese Unterkühlung und damit auch der thermische Durchgriff verringern sich nur dadurch, dass die Kristalle durch ihr Wachstum immer weniger direkten Kontakt zwischen Schmelze und (kalter) Grafitwand zulassen. Wenn die Oberfläche dann komplett zugewachsen ist, erreicht der thermische Durchgriff ein Minimum und ähnlich niedrige Werte wie bei einer uninitiierten Erstarrung (vergleiche Abbildungen 8.9, 8.10 und 8.11). Bei einer Schmelze hingegen kommt es an der erwärmten Außenwand der Zelle immer zur Ausbildung einer geschlossenen flüssigen Schicht (mangels eines Effekts, der der Unterkühlung entspricht), weshalb der thermische Durchgriff zu Beginn sehr klein ist, unabhängig von einer zweiten Phasengrenze. (Zusätzlich schmilzt möglicherweise auch Material im Inneren durch lokalisierte Störstellen oder Verunreinigungen, was den Durchgriff des Ofens weiter verringert).

Bei der initiierten Erstarrung könnte angenommen werden, dass durch die kräftige Unterkühlung am inneren Tauchrohr eine geschlossene feste Schicht gebildet wird, die zu einem sehr kleinen Durchgriff führt. Zusätzlich allerdings kann man davon ausgehen, dass die Dämpfungseigenschaften hintereinander liegender Phasengrenzen (unabhängig davon, ob sie geschlossen sind oder nicht) sich ergänzen.

Im Extremfall zweier unendlich großen Phasengrenzen mit den Durchgriffen μ_1 und μ_2 gälte, wie sich direkt aus zweimaligem Anwenden der Gleichung (8.4.20) ergibt:

$$\Delta T_{\text{Thm}} = \mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \Delta T_{\text{Ofen}} \quad (8.7.1)$$

Nimmt man für eine unvollständige Phasengrenze im ersten Teil einer Erstarrung ein $\mu \leq 5 \cdot 10^{-3}$ an (vergleiche Abbildung 8.4.11), erhält man für zwei dieser hintereinander, also eine „initiierte“ Erstarrung $\mu_{\text{gesamt}} \leq 2,5 \cdot 10^{-5}$ was bereits zu klein ist, um noch messbar zu sein, und damit mit dem Ergebnis in Abbildung 8.4.11 übereinstimmt.

8.8 Zusammenfassung

Die vorgestellte Messmethode ist nicht nur eine Möglichkeit, stationäre thermische Effekte zu bestimmen, zu korrigieren oder die Fixpunktdarstellung weiter zu optimieren, die Analyse ist dadurch auch ein Hilfsmittel, um zerstörungsfrei die Lage und andere Eigenschaften der Phasengrenze in der Fixpunktzelle zu untersuchen.

Es wurde gezeigt, dass die stationären thermischen Effekte ein maßgeblicher Einfluss auf die Form des Temperaturplateaus einer Fixpunkterstarrung sind. Die Untersuchungen des thermischen Durchgriffs erlauben nun, die bisher nur anschaulich verwendeten Begriffe „melt-off“- und „run-off“-Punkte [65] festzulegen, als den Punkt im Plateau, wo der thermische Durchgriff bemerkbar wird, und denjenigen, wo der thermische Durchgriff auf Grund des Verschwindens der Phasengrenze sein Maximum (etwa 1) erreicht.

Wegen der gezeigten Grenzen einer Korrektur der stationären thermischen Effekte ist für die Messung eines kompletten Temperaturplateaus einer Fixpunktzelle erforderlich, dass parasitäre Wärmeflüsse hinreichend reduziert werden. Daher sind, um aus den Temperaturplateauförmungen Aussagen über die Verteilung der Verunreinigungen im Fixpunktmaterial zu erhalten, aufwändigere adiabatische Aufbauten [84],[65] erforderlich, wenn man sich nicht auf einen kleinen Teil des Plateaus mit vernachlässigbarem thermischen Durchgriff verlassen möchte. Selbst ein Heizen am Thermometer zur Kompensation des Wärmeabflusses vermag letztendlich nur scheinbar die Temperatur zu korrigieren, ein nicht vernachlässigbarer Resteinfluss thermischer Effekte lässt sich nur sehr aufwändig verhindern [84].

Aus den Erkenntnissen in diesem Kapitel ergibt sich ferner eine weitere Begründung, warum das Maximum der initiierten Erstarrung der best-reproduzierbare Temperaturwert einer Fixpunktzelle darstellt, wie die CCT-Arbeitsgruppe 1 jüngst empfohlen hat [13]. Am (zeitlichen) Ende jeder Fixpunktdarstellung überwiegen die thermischen Einflüsse, ebenso am Anfang einer uninitiierten Erstarrung. Die größten Unsicherheiten bezüglich der Verteilung der Verunreinigungen gibt es bei einem großen Anteil an festem Fixpunktmaterial F , also am Anfang von Schmelzen und am Ende von Erstarrungen. Zudem ist dieser best-reproduzierbare Punkt wegen der Vernachlässigbarkeit parasitärer Wärmeflüsse auch weitgehend unabhängig von schlechten Charakteristika des Thermostaten (dessen Temperaturinhomogenität und -instabilität) und der Fixpunktzelle.

9 Einfluss von Sauerstoff auf andere Verunreinigungen

9.1 Einleitung

Zwar bezieht sich die ITS-90 auf *Reinstmetalle*, bei den meisten derzeit verwendeten Zellen darf aber davon ausgegangen werden, dass das Fixpunktmetall im Verhältnis zu anderen Verunreinigungen viel Sauerstoff enthält (zum Beispiel [24]). Oft liegt dieser zum größten Teil als abgeschiedenes, sichtbares Oxid vor (siehe beispielsweise [62]), das jedoch keinen Einfluss auf die Fixpunkttemperatur hat, da es nicht gelöst ist. De facto wird mit der Fixpunktzelle also kein Reinstmetall-Phasenübergang realisiert, sondern ein Gleichgewicht zwischen Fixpunktmetall und dessen Oxid, also ein Peritektikum oder Eutektikum.

Trotzdem ist die Abweichung von der Fixpunkttemperatur relativ gering, da durch die energetisch begünstigte Abscheidung des Metalloxids die Maximalkonzentration gelösten Sauerstoffs sehr gering ist und damit auch die Abweichung der Fixpunkttemperatur von derjenigen des Reinstmetalls. Eine Abschätzung der Größenordnung ermöglicht Gleichung (5.3.57). So ergibt sich zum Beispiel mit einer Sauerstoff-Maximalkonzentration in Aluminium von $6,3 \cdot 10^{-8}$ [89] eine typische Temperaturabweichung in der Größenordnung von:

$$|\Delta T| \approx 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{RT^2}{|L|} \approx 42 \mu\text{K} \quad (9.1.1)$$

Bei Zink erhält man mit einer Sauerstoffkonzentration von maximal $7 \cdot 10^{-7}$ [89]:

$$|\Delta T| \approx 7 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{RT^2}{|L|} \approx 395 \mu\text{K} \quad (9.1.2)$$

Im Falle einer Temperaturerhöhung durch den Sauerstoff könnte der Absolutwert der Temperaturabweichung natürlich auch größer sein als hier angegeben.

Offenbar ist diese systematische Abweichung für unterschiedliche Fixpunktzellen mit demselben Metall immer gleich, so dass zwar nicht die im Text der ITS-90 beschriebenen *Reinstmetall*-Fixpunkte realisiert werden, dies aber zu keinen Differenzen zwischen den dargestellten Skalen der verschiedenen Staatsinstitute führt. Da für die Zwecke der Darstellung und Weitergabe der Temperaturskala vor allem die Reproduzierbarkeit der Fixpunkttemperaturen zählt, ist die Herstellung sauerstofffreier Fixpunkte zur Zeit also nicht dringlich erforderlich. Dies wäre auch nur mit deutlich höherem Aufwand möglich, da sauerstofffreie Fixpunktmaterialien nicht lieferbar sind und eine nachträgliche Entfernung extrem aufwändig ist [61]. Insbesondere eine Entfernung des Sauerstoffs durch längeres

Ausheizen in Vakuum ist mit Ausnahme des Silberfixpunktes [58] nicht möglich, denn wegen der geringen Aktivitäten von in Metall gelöstem Sauerstoff [90] sind einerseits die nötigen Sauerstoffpartialdrücke von zum Teil deutlich unter 10^{-30} Pa [61] so nicht realisierbar und andererseits entfernt man dabei möglicherweise anteilig weit mehr Fixpunktmetall, so dass die Prozedur letztendlich sogar zu einer Anreicherung von Sauerstoff führen kann.

Wie in diesem Kapitel diskutiert werden soll, kann, ganz im Gegenteil zu den vorherigen Ausführungen, vorhandener Sauerstoff sogar zur besseren Reproduzierbarkeit des Fixpunktes beitragen. Der Grund dafür ist, dass die Präsenz von Sauerstoff, sei es als Oxid, sei es als Verunreinigung des Schutzgases, sei es als Restdruck im Vakuum, eine Abscheidung von Oxiden der Verunreinigungen ermöglichen kann, so dass diese nicht mehr im Fixpunktmetall gelöst sind und somit ebenso wie das Fixpunktmetalloxid die Fixpunkttemperatur nicht beeinflussen. Man kann die Fällung als eine Redoxreaktion beschreiben, zwischen dem Fixpunktmetall „Me“, der im Metall gelösten Verunreinigung „Ve“ und deren Oxiden, die vereinfacht hier so dargestellt werden soll (die stöchiometrische Faktoren x und y sind nicht notwendig ganzzahlig):



Dieser Prozess wird großtechnisch zur Reduktion von Metalloxiden zu Metallen eingesetzt, der sogenannten metallothermischen Reaktion [91]. Der hier beschriebene Reinigungseffekt entspricht aber eher der sogenannten selektiven Oxidation [91].

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Seiten der Reaktionsgleichung wird sich dabei so einstellen, dass sich die freie Enthalpie nicht mehr ändert. Die Reaktion findet also so lange statt, bis die Konzentration der Produkte oder der Edukte zu klein geworden ist. Statt experimentell alle möglichen Redoxkombinationen zu untersuchen, wird in den kommenden Abschnitten mit einer Rechnung abgeschätzt, welche Elemente in Fixpunkten nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vorhanden sein können, da sie sonst als Oxid ausfallen müssen.

9.2 Grundlagen der Thermodynamik der Redoxreaktion

Im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen zwei Seiten einer chemischen Reaktion sind deren freie Enthalpien gleich, also:

$$\Delta G = 0 \quad (9.2.1)$$

Damit eine chemische Reaktion stattfinden kann, muss gelten:

$$\Delta G < 0 \quad (9.2.2)$$

Im Zuge der ablaufenden Reaktion stellt sich dann ein neues Gleichgewicht her, so dass wieder (9.2.1) erfüllt ist. Verwendet man stattdessen das schon in Abschnitt 5.3.4

eingeführte chemische Potential μ , welches die molare partielle freie Enthalpie ist, erhält man bezogen auf die Reaktionsgleichung (9.1.3) für einen Umsatz von 1 mol Ve_yO :

$$\Delta G = 1 \text{ mol} \cdot \mu_{\text{Ve}_y\text{O}} + x \text{ mol} \cdot \mu_{\text{Me}} - 1 \text{ mol} \cdot \mu_{\text{Me}_x\text{O}} - y \text{ mol} \cdot \mu_{\text{Ve}(\text{Me})} \quad (9.2.3)$$

Das chemische Potential einer Teilchensorte Z in einer Phase P ergibt sich dann aus dessen Standardpotential der reinen Phase Z und der Aktivität a (von Z in P) (vergleiche Gleichung (5.3.14)) [16]:

$$\mu_{Z(P)} = \mu_Z^\circ + RT \cdot \ln a_{Z(P)} \quad (9.2.4)$$

Die Aktivität ist eine Funktion der Konzentration der Teilchensorte und wird so definiert, dass sie für reine Phasen gleich 1 ist. In Gasen gibt es keine (kaum) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, dort ist die Aktivität gleich dem Verhältnis des Partialdrucks zum Standarddruck:

$$a_{Z(g)} = \frac{p_{Z(g)}}{p_0} \quad (9.2.5)$$

Für feste und flüssige Phasen, die aus mehr als einer Teilchensorte bestehen, ergibt sich so die Aktivität aus dem Partialdruck der Teilchensorte Z in einer gasförmigen Phase im Gleichgewicht mit einer Phase P :



Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential der gasförmigen Phase gleich dem der Phase P :

$$\mu_Z^\circ + RT \cdot \ln a_{Z(P)} = \mu_{Z(g)}^\circ + RT \cdot \ln \frac{p_{Z(g)}}{p_0} \quad (9.2.7)$$

Um präzise zu sein, müsste man statt $\frac{p_{Z(g)}}{p_0}$ die sogenannte Fugazität benutzen, die der Aktivität entspricht. Bei nicht zu großen Drücken ist der obige Ausdruck aber eine gute Näherung.

Für ideal verdünnte Lösungen gilt das Henrysche Gesetz [16], welches besagt, dass der Dampfdruck proportional zur Konzentration in der flüssigen (oder festen) Phase wird. Aus diesem Grund zerlegt man die Aktivität meist in das folgende Produkt:

$$a_{Z(P)} = f_{Z(P)}(x_{Z(P)}) \cdot x_{Z(P)} \quad (9.2.8)$$

Dabei ist $x_{Z(P)}$ die molare Konzentration der Teilchensorte Z und $f_{Z(P)}(x_{Z(P)})$ der sogenannte Aktivitätsfaktor, der angibt, wie affin die Teilchensorte Z zu ihrer Phase P gegenüber einer reinen Phase (des Stoffes) Z ist [92] (und in verdünnten Lösungen der Henryschen Konstante entspricht, siehe Gleichung (5.3.14)). Sind die Wechselwirkungen zwischen Atomen von Z und den Teilchen der Phase P größer als zwischen den Teilchen der reinen Phase Z , so ist der Aktivitätskoeffizient kleiner als 1 und umgekehrt [92]. Folglich ist der Aktivitätsfaktor für ideale Gase, für ideale Lösungen und für reine Phasen immer 1. Für alle anderen Phasen gibt es davon Abweichungen, allerdings liegt der Wert

oft in der Größenordnung von 1, zum Beispiel für viele metallische Legierungen und organische Lösungen [92].

Damit kann die freie Reaktionsenthalpie (9.2.3) zu der Reaktionsgleichung (9.1.3) weiter umgeformt werden. Die Oxide liegen jeweils ungelöst als reine Phasen vor (kleine Mengen von Verunreinigungen im Oxid können vernachlässigt werden), ebenso das Fixpunktmetall „Me“, deren Aktivitäten sind folglich jeweils 1. Daraus ergibt sich:

$$\Delta G = 1 \text{ mol} \cdot \dot{\mu}_{\text{Ve}_y\text{O}} + x \text{ mol} \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}} - 1 \text{ mol} \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}_x\text{O}} - y \text{ mol} \cdot (\dot{\mu}_{\text{Ve}} + RT \cdot \ln(a_{\text{Ve}(\text{Me})})) \quad (9.2.9)$$

Erreicht der Fixpunkt das thermodynamische Gleichgewicht, lässt sich daraus (unter Berücksichtigung von Gleichung (9.2.8)) die Konzentration der im Fixpunktmetall gelösten Verunreinigung abschätzen. Zunächst folgt mit (9.2.1):

$$y \cdot RT \cdot \ln(a_{\text{Ve}(\text{Me})}) = \dot{\mu}_{\text{Ve}_y\text{O}} + x \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}} - \dot{\mu}_{\text{Me}_x\text{O}} - y \cdot \dot{\mu}_{\text{Ve}} \quad (9.2.10)$$

Diese Gleichung entspricht der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes [20] auf die in (9.1.3) gegebene Reaktionsgleichung. Auf der rechten Seite dieser Gleichung steht die molare freie Standardreaktionsenthalpie der Redoxreaktion mit einem Umsatz von 1/2 mol O₂, die im Folgenden bestimmt werden soll, um die Aktivität und damit die Konzentration der im Metall gelösten Verunreinigung abzuschätzen.

9.3 Ermittlung der freien Standardreaktionsenthalpie

Analog zur freien Enthalpie G eines Systems im Gleichgewicht, die man aus den Beiträgen der Enthalpie H und der Entropie S zusammensetzt,

$$G = H - TS \quad (9.3.1)$$

ermittelt man die freie Enthalpieänderung ΔG bei der Herstellung eines Stoffes oder bei einer chemischen Reaktion wie folgt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (9.3.2)$$

Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta \dot{H}$, das ist die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol des Stoffes bei Standardbedingungen (p_0 , T_0 , reine Phasen), erhält man aus den tabellierten Standardbildungsenthalpien $\dot{H}_{f,i}$, wenn die Beträge der Edukte einer Bildungsreaktion von denen der Produkte abgezogen werden:

$$\Delta \dot{H} = \sum \dot{H}_{f,\text{Produkt}} - \sum \dot{H}_{f,\text{Edukt}} \quad (9.3.3)$$

Der Druck kann bei Reaktionen von Feststoffen vernachlässigt werden, daher können die eben genannten Größen für p_0 benutzt werden. Um die Temperaturabhängigkeit angemessen zu berücksichtigen, wird analog zur Reaktionsenthalpie die Reaktionsentropie berechnet:

$$\Delta \dot{S} = \sum \dot{S}_{\text{Produkt}} - \sum \dot{S}_{\text{Edukt}} \quad (9.3.4)$$

Soll die Reaktionsenthalpie bei einer anderen Temperatur als bei Standardbedingungen ermittelt werden, muss eine hypothetische Änderung der Temperatur der Ausgangsstoffe

vor der Reaktion berücksichtigt werden und eine ebensolche der Reaktionsprodukte nach der Reaktion, jeweils entsprechend:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (9.3.5)$$

Ebenso:

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{c_p}{T} \cdot dT \quad (9.3.6)$$

Wenn nur die freie Standardbildungsenthalpie gemäß (9.3.2) von Interesse ist, können diese Beiträge aber vernachlässigt werden, unter der Bedingung, dass c_p nur eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist und sich so die Beträge durch (9.3.5) und (9.3.6) aufheben. Es genügt also im Folgenden, die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie zu bestimmen, der Temperatureinfluss kann dabei vernachlässigt werden.

In der Tabelle 9.1 sind die berechneten molaren Standardbildungsenthalpien für die meisten bekannten stabilen Oxide aufgeführt. Die zu Grunde gelegten Werte für die molare Standardbildungsenthalpie und die der molaren Standardentropie wurden [93] entnommen.

Die Berechnung der Daten zu der Oxidation eines Elements „El“ beruht dabei auf der folgenden Reaktionsgleichung:



Da die Standardbildungsenthalpien der reinen Substanzen zu 0 kJ/mol festgelegt wurden, ist dann gemäß (9.3.3) für die Reaktion (9.3.7):

$$\Delta \dot{H} = \Delta \dot{H}_{f, \text{El}_a\text{O}_b} \quad (9.3.8)$$

Und gemäß (9.3.4) ist:

$$\Delta \dot{S} = \dot{S}_{\text{El}_a\text{O}_b} - a \dot{S}_{\text{El}} - \frac{b}{2} \cdot \dot{S}_{\text{O}_2} \quad (9.3.9)$$

Mit den Werten aus der Tabelle lässt sich dann mit Gleichung (9.3.2) die freie Reaktionsenthalpie für die einfache Oxidation (9.3.7) zu einer gewählten Temperatur berechnen.

Da die Ganzzahligkeit der stöchiometrischen Faktoren für die Berechnungen keine Rolle spielt, können statt der Oxide El_aO_b gleichwertig die reduzierten Formen Me_xO und Ve_yO verwendet werden. Die freien Enthalpien sind (ebenso wie die Enthalpien und die Entropien) proportional zu der Menge der Teilchen. Zum Beispiel gilt also:

$$\Delta G_{\text{Ve}_y\text{O}} = \frac{1}{n} \Delta G_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n} \quad (9.3.10)$$

Die freie Reaktionsenthalpie einer Redoxreaktion zwischen reinen Phasen:



ergibt sich nun aus der Differenz der freien Standardbildungsenthalpien der Oxide:

$$\begin{aligned}
\Delta G &= \dot{\mu}_{\text{Ve}_y\text{O}} + x \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}} - \dot{\mu}_{\text{Me}_x\text{O}} - y \cdot \dot{\mu}_{\text{Ve}} \\
&= \left(\dot{\mu}_{\text{Ve}_y\text{O}} - y \cdot \dot{\mu}_{\text{Ve}} - \frac{1}{2} \cdot \dot{\mu}_{\text{O}_2} \right) - \left(\dot{\mu}_{\text{Me}_x\text{O}} - x \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}} - \frac{1}{2} \cdot \dot{\mu}_{\text{O}_2} \right) \\
&= \Delta \dot{G}_{f, \text{Ve}_y\text{O}} - \Delta \dot{G}_{f, \text{Me}_x\text{O}}
\end{aligned}
\tag{9.3.12}$$

Dieser Zusammenhang wird in der Metallurgie für die Erstellung sogenannter Ellingham-Diagramme [94] genutzt, aus denen direkt abgelesen werden kann, in welche Richtung Redoxreaktionen des Typs (9.3.11) ablaufen. Dazu werden die freien Bildungsenthalpien von Oxiden, jedoch bezogen auf einen Umsatz von 1 mol O_2 , als Funktion der Temperatur dargestellt, wobei ebenso wie hier ein linearer Zusammenhang zwischen freier Enthalpie und der Temperatur angenommen wird. In der Darstellung tiefer liegende Kurven repräsentieren dann das Oxid mit dem relativ zur Sauerstoffmenge niedrigeren chemischen Potential, das durch gleichzeitige Reduktion anderer (im Diagramm höher liegender) Oxide gebildet wird.

Zusätzlich kann man mittels einer aufgetragenen Skala den Sauerstoff-Partialdruck über einem bestimmten Metall-Metalloxid-Gleichgewicht ablesen [95], dabei entspricht die Linie $\Delta G=0$ reinem Sauerstoff unter Normbedingungen, da dessen Standardbildungsenthalpie immer 0 ist. Unmodifiziert sind diese Diagramme jedoch nicht geeignet, um die Restkonzentration der Verunreinigung im Reinstmetall abzulesen (vergleiche (9.2.10)).

Dennoch können aus Ellingham-Diagrammen dieselben Daten wie in Tabelle 9.1 abgeleitet werden. Daher wurde für einige Metalloxide, für die in [93] keine Werte vorhanden sind, auf [96] zurückgegriffen, zusätzlich wurden alle anderen Werte in der Tabelle damit überprüft. Die Abweichungen liegen im Bereich von bis zu 50 kJ/mol, was sich im Folgenden aber noch relativieren wird.

Oxid	ΔH° ¹⁾	S° ²⁾	\dot{S}_{El} ^{2) 3)}	ΔS° ^{2) 4)}	Oxid	ΔH° ¹⁾	S° ²⁾	\dot{S}_{El} ^{2) 3)}	ΔS° ^{2) 4)}
H_2O ⁵⁾	-285,8	70	130,7	-163,3	RuO_2 ⁶⁾	-301			-160
Li_2O	-597,9	37,6	29,1	-123,2	RuO_4	-239,3	146,4	28,5	-292,5
BeO	-609,4	13,8	9,5	-98,3	RhO_2 ⁶⁾	-199			20
B_2O_3	-1273,5	54	5,9	-265,6	Rh_2O_3 ⁶⁾	-376,5			-270
CO ⁵⁾	-110,5	197,7	5,7	89,4	PdO ⁶⁾	-111			-95
CO_2 ⁵⁾	-393,5	213,8	5,7	2,9	Ag_2O	-31,1	121,3	42,6	-66,5
Na_2O	-414,2	75,1	51,3	-130,1	Ag_2O_2	-24,3	117	42,6	-173,4
MgO	-601,6	27	32,7	-108,3	Ag_2O_3	33,9	100	42,6	-293
Al_2O_3	-1675,7	50,9	28,3	-313,5	CdO	-258,4	54,8	51,8	-99,6
SiO_2	-910,7	41,5	18,8	-182,5	In_2O_3	-925,8	104,2	57,8	-319,2
PO ⁵⁾	-28,5	222,8	41,1	79,1	SnO	-280,7	57,2	51,2	-96,6
PO_2 ⁵⁾	-279,9	252,1	41,1	5,8	SnO_2	-577,6	49	51,2	-207,4
SO_2 ⁵⁾	-296,8	248,2	32,1	10,9	Sb_2O_5	-971,9	125,1	45,7	-479,3

Oxid	ΔH° 1)	S° 2)	$\overset{\circ}{S}_{\text{El}}$ 2) 3)	ΔS° 2) 4)
SO ₃ 5)	-395,7	256,8	32,1	-83,1
K ₂ O 6)	-362			-115
K ₂ O ₂	-494,1	102,1	64,7	-232,5
KO ₂	-284,9	116,7	64,7	-153,2
CaO	-634,9	38,1	41,6	-106,1
Sc ₂ O ₃	-1908,8	77	34,6	-300
TiO	-519,7	50	30,7	-83,3
Ti ₂ O ₃	-1520,9	78,8	30,7	-290,4
Ti ₃ O ₅	-2459,4	129,3	30,7	-475,8
VO	-431,8	38,9	28,9	-92,6
V ₂ O ₃	-1218,8	98,3	28,9	-267,3
V ₂ O ₅	-1550,6	131	28,9	-439,8
V ₃ O ₅	-1933	163	28,9	-436,7
Cr ₂ O ₃	-1139,7	81,2	23,8	-274,2
MnO	-385,2	59,7	32	-74,9
MnO ₂	-520	53,1	32	-184,1
Mn ₂ O ₃	-959	110,5	32	-261,3
Mn ₃ O ₄	-1387,8	155,6	32	-350,8
Fe ₂ O ₃	-824,2	87,4	27,3	-275
Fe ₃ O ₄	-1118,4	146,4	27,3	-345,9
CoO	-237,9	53	30	-79,6
Co ₃ O ₄	-891	102,5	30	-397,9
NiO 6)	-235,5			-85
CuO	-157,3	42,6	33,2	-93,2
Cu ₂ O	-168,6	93,1	33,2	-75,9
ZnO	-350,5	43,7	41,6	-100,5
Ga ₂ O ₃	-1089,1	85	40,8	-304,4
GeO	-261,9	50	31,1	-83,7
GeO ₂	-580	39,7	31,1	-196,6
As ₂ O ₅	-924,9	105,4	35,1	-477,8
SeO ₂ 5) 6)	-178			-70
SeO 5) 6)	-18			10
RbO ₂ 6)	-669			-310
SrO	-592	54,4	55	-103,2

Oxid	ΔH° 1)	S° 2)	$\overset{\circ}{S}_{\text{El}}$ 2) 3)	ΔS° 2) 4)
TeO ₂	-322,6	79,5	49,7	-175,4
BaO	-548	72,1	62,5	-93
La ₂ O ₃	-1793,7	127,3	56,9	-294,3
CeO ₂	-1088,7	62,3	72	-214,9
Ce ₂ O ₃	-1796,2	150,6	72	-301,2
Pr ₂ O ₃	-1809,6			
Nd ₂ O ₃	-1807,9	158,6	71,5	-292,2
Sm ₂ O ₃	-1823	151	69,6	-296
Eu ₂ O ₃	-1651,4	146	77,8	-317,4
Eu ₃ O ₄	-2272	205	77,8	-438,8
Gd ₂ O ₃	-1819,6			
Tb ₂ O ₃	-1865,2			
Dy ₂ O ₃	-1863,1	149,8	75,6	-309,2
Ho ₂ O ₃	-1880,7	158,2	75,3	-300,2
Er ₂ O ₃	-1897,9	155,6	73,2	-298,6
Tm ₂ O ₃	-1888,7	139,7	74	-316,1
Yb ₂ O ₃	-1814,6	133,1	59,9	-294,5
Lu ₂ O ₃	-1878,2	110	51	-299,8
HfO ₂	-1144,7	59,3	43,6	-189,5
Ta ₂ O ₅	-2046	143,1	41,5	-452,9
WO ₃	-842,9	75,9	32,6	-264,5
WO ₂	-589,7	50,5	32,6	-187,3
Re ₂ O ₇	-1240,1	207,1	36,9	-584,9
OsO ₄	-394,1	143,9	32,6	-299,1
OsO ₂ 6)	-290			-180
IrO ₂ 6)	-234			-170
HgO	-90,8	70,3	75,9	-108,2
Tl ₂ O	-178,7	126	64,2	-105
Pb ₃ O ₄	-718,4	211,3	64,8	-393,5
PbO ₂	-277,4	68,6	64,8	-201,4
PbO	-217,3	68,7	64,8	-98,7
PbO	-219	66,5	64,8	-100,9
Bi ₂ O ₃	-573,9	151,5	56,7	-269,7
ThO ₂	-1226,4	65,2	51,8	-191,8

Oxid	ΔH° 1)	S° 2)	$\overset{\circ}{S}_{\text{El}}$ 2) 3)	ΔS° 2) 4)
Y ₂ O ₃	-1905,3	99,1	44,4	-297,5
ZrO ₂	-1100,6	50,4	39	-193,8
NbO	-405,8	48,1	36,4	-90,9
NbO ₂	-796,2	54,5	36,4	-187,1
Nb ₂ O ₅	-1899,5	137,2	36,4	-448,6
MoO ₂	-588,9	46,3	28,7	-187,6
MoO ₃	-745,1	77,7	28,7	-258,8

Oxid	ΔH° 1)	S° 2)	$\overset{\circ}{S}_{\text{El}}$ 2) 3)	ΔS° 2) 4)
UO ₂	-1085	77	50,2	-178,4
UO ₃	-1223,8	96,1	50,2	-261,9
U ₃ O ₇	-3427,1	250,5	50,2	-618,3
U ₃ O ₈	-3574,8	282,6	50,2	-688,8
U ₄ O ₉	-4510,4	334,1	50,2	-790,1

Tabelle 9.1: Thermodynamische Daten von Oxiden. Erklärungen: 1) molare Bildungsenthalpie des Oxids in kJ/mol, 2) in J/(mol·K), 3) molare Entropie des reinen Elements, 4) molare Bildungsentropie des Oxids, die molare Entropie von O₂ sei: 205,2 J/(mol·K), 5) gasförmig, 6) Daten aus [96], alle anderen Daten aus [93]

9.4 Abschätzung für die einzelnen Fixpunkte

Mit den thermodynamischen Daten aus der Tabelle lassen sich nun die chemischen Gleichgewichte zwischen Fixpunktmetall/-oxid und Verschmutzung/-soxid bei der jeweiligen Fixpunkttemperatur gemäß (9.2.10) bestimmen.

Oxid	HgO	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO	SnO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃	Ag ₂ O
T/K	234,32	302,91	429,75	505,08	505,08	692,68	933,47	1234,93
$\Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}$	-65,45	-332,3	-262,87	-231,91	-236,42	-280,89	-461,02	51,02
$\Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}$ bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-6} \cdot p_0$	-51,99	-306,2	-225,85	-202,9	-178,41	-241,1	-380,6	86,48
$\Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}$ bei $p_{\text{O}_2} = 10^{-12} \cdot p_0$	-38,53	-280,11	-188,83	-173,9	-120,39	-201,32	-300,19	121,95

Tabelle 9.2: Freie Bildungsenthalpien der Oxide der Fixpunktmetalle bei der jeweiligen Fixpunkttemperatur bezogen auf einen Umsatz von 1/2 mol O₂ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

Zunächst ergeben sich die freien Bildungsenthalpien der Oxide der Fixpunktmetalle, die in Tabelle 9.2 dargestellt sind. Es ist klar erkenntlich, dass beim Zinn auf Grund des niedrigen Sauerstoffpartialdrucks in der Fixpunktzelle das Zinn(IV)-Oxid deutlich benachteiligt ist, weshalb die nachfolgenden Rechnungen vom Zinn(II)-Oxid ausgehen. Wie bekannt ist, gibt es kein stabiles Silberoxid oberhalb von 300°C, erst recht nicht bei Sauerstoffpartialdrücken deutlich unter dem Standarddruck, was hier in einer positiven freien Standardbildungsenthalpie Ausdruck findet. Silber wird daher hier in einem gesonderten Abschnitt besprochen.

Sobald nun in einem der anderen Fixpunkte für eine beliebige Verunreinigung gilt:

$$\Delta G = \Delta G_{f, \text{Ve}_y\text{O}} - \Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}} < 0 \quad (9.4.1)$$

findet wie zuvor erläutert eine Redoxreaktion (9.1.3) statt, bis die Konzentration und damit die Aktivität der im Metall gelösten Verunreinigung so gering geworden ist, dass thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Diese Grenzkonzentration erhält man aus der Gleichung (9.2.10) mit (9.3.12):

$$\ln a_{\text{Ve}(\text{Me})} = \ln x_{\text{Ve}(\text{Me})} + \ln f_{\text{Ve}(\text{Me})} = \frac{1}{y} \frac{\Delta G_{f, \text{Ve}_y\text{O}} - \Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}}}{RT} \quad (9.4.2)$$

Der stöchiometrische Faktor y des Oxids der Verunreinigung Ve_yO ergibt sich aus der Redoxladung der Verunreinigungsatome (beziehungsweise -ionen) z :

$$y = \frac{2}{z} \quad (9.4.3)$$

Der jeweilige Aktivitätsfaktor ist allerdings schwer zu bestimmen. Daher wird er häufig gleich 1 gesetzt, wie schon oben angedeutet wurde. Das darf jedoch nur unter der Bedingung geschehen, dass die Verunreinigung zur Metallphase nicht wesentlich mehr (oder weniger) affin ist als zur reinen Phase der Verunreinigung. Dies ist sicher für viele Metalle (in den Fixpunktmetallen) näherungsweise korrekt, für die Nichtmetalle, wo es eine Verbindung Me_xVe_y gibt, würden sich aber deutliche Abweichungen ergeben. Der Aktivitätsfaktor von Sauerstoff in Metallen beispielsweise kann 10^{-10} deutlich unterschreiten. In den hier durchgeführten Rechnungen werden die Größenordnungen der ermittelten Werte zeigen, dass Aktivitätsfaktoren zwischen 10^{-3} und 10^3 vernachlässigt werden können.

Daraus ergibt sich die Abschätzung:

$$\ln(x_{\text{Ve}(\text{Me})}) \approx \frac{1}{y} \frac{\Delta G_{f, \text{Ve}_y\text{O}} - \Delta G_{f, \text{Me}_x\text{O}}}{RT} \quad (9.4.4)$$

Bevor nachfolgend die Zahlenwerte für die rechte Seite der Gleichung (9.4.4) ausgewertet werden, die in Tabelle 9.3 aufgeführt sind, soll zuvor Sauerstoff aus der Schutzgasatmosphäre als weiterer möglicher Reaktionspartner in der Rechnung berücksichtigt werden.

9.5 Elementarer Sauerstoff

Silber enthält bei der Fixpunkttemperatur zwar kein Oxid, dennoch steht dem Fixpunktmetall Sauerstoff zur Verfügung, zum Beispiel als Verunreinigung des Schutzgases. Dieser Sauerstoff kann entweder im Metall gelöst oder als Oxid gebunden werden. Damit liegen die Bedingungen für eine selektive Oxidation [91] vor. Die Reaktionsgleichung für die Oxidation eines beliebigen Elements im Fixpunktmetall (das Fixpunktmetall eingeschlossen) lässt sich dann schreiben als (vergleiche (9.3.11)):



Für die freie Reaktionsenthalpie erhält man folglich (vergleiche (9.2.9)):

$$\Delta G = 1 \text{ mol} \cdot \dot{\mu}_{\text{Ve},\text{O}} - \frac{1}{2} \text{ mol} \cdot (\dot{\mu}_{\text{O}_2} + RT \cdot \ln(\frac{p}{p_0})) - y \text{ mol} \cdot (\dot{\mu}_{\text{Ve}} + RT \cdot \ln(a_{\text{Ve}(\text{Me})})) \quad (9.5.2)$$

Diese Formel wurde für das jeweilige Fixpunktmetall benutzt, um die unteren beiden Zeilen in Tabelle 9.2 zu berechnen. Für die Verunreinigungen ergibt sich aus dieser Gleichung in Analogie zu den Erörterungen im letzten Abschnitt für die Aktivität der im Metall gelösten Verunreinigung (sofern die Redoxreaktion stattfindet):

$$\ln x_{\text{Ve}(\text{Me})} + \ln f_{\text{Ve}(\text{Me})} = \frac{1}{y} \frac{\Delta G_{f,\text{Ve},\text{O}} - \frac{RT}{2} \ln \frac{p}{p_0}}{RT} \quad (9.5.3)$$

Aufgrund der Analogie zu Gleichung (9.4.2) werden daher in der Tabelle die Verunreinigungsoxide beim Silberpunkt auf das chemische Potential einer Sauerstoffatmosphäre bezogen, um so zu ermitteln, welche Verunreinigungen wahrscheinlich als Oxide ausfallen. Für den Partialdruck des Sauerstoffs wurden 10^{-1} und 10^{-7} Pa ausgewählt, um typische Werte abschätzen zu können. Gemessen an der Reinheit der Schutzgasatmosphäre von nominell 99,999% und typischen Vakuumrestdrücken beim Abpumpen der Zellen von 10^{-1} Pa erscheint dieser Bereich angemessen.

Zwar ist auch bei den anderen Fixpunkten Sauerstoff in der Gasphase vorhanden, allerdings steht dieser für eine Oxidation von Verunreinigungen nur dann zur Verfügung, falls nicht die Bildung des Oxids des Fixpunktmetalls thermodynamisch begünstigt ist, was bereits mittels Tabelle 9.2 abgeschätzt wurde.

In Tabelle 9.3 sind die Zahlenwerte für die rechte Seite der Gleichung (9.4.4) beziehungsweise (9.5.3) dargestellt:

Fixpunkt	Hg	Ga	In	Sn	Zn	Al	Ag	Ag
T/K	234,32	302,91	429,75	505,08	692,68	933,47	1234,93	1234,93
Sauerstoffdonor	HgO	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃	SnO	ZnO	Al ₂ O ₃	O ₂ bei 10 ⁻¹ Pa	O ₂ bei 10 ⁻⁷ Pa
H ₂ O (g)	-46,7	19,1	6,6	3,4	9,4	21,1	-0,6	2,8
Li ₂ O	-129,3	-45,3	-39,5	-36,2	-20,1	-1,4	-18,3	-14,8
BeO	-267,4	-98,2	-85,2	-78,1	-45,2	-7,3	-40,6	-33,7
B ₂ O ₃	-260,5	-38,9	-51,9	-52,8	-21,4	23,0	-35,7	-25,3
CO (g)	-33,9	77,3	31,9	18,2	18,8	34,4	-14,6	-7,7
CO ₂ (g)	-135,2	107,3	36,7	16,4	28,9	67,8	-24,9	-11,0
Na ₂ O	-81,7	-8,4	-13,4	-13,9	-3,8	10,8	-8,9	-5,4
MgO	-262,2	-93,9	-81,8	-75,0	-42,7	-5,1	-38,7	-31,8
Al ₂ O ₃	-360,8	-115,9	-105,3	-97,8	-53,5	0,0	-52,4	-42,0
SiO ₂	-378,3	-75,8	-85,8	-84,5	-38,6	23,4	-52,9	-39,1

Fixpunkt	Hg	Ga	In	Sn	Zn	Al	Ag	Ag
PO (g)	9,5	111,1	56,1	38,9	34,3	46,2	-5,4	1,5
PO ₂ (g)	-77,2	152,1	68,1	43,1	48,3	82,0	-14,1	-0,3
SO ₂ (g)	-86,5	144,7	62,8	38,5	44,7	79,3	-16,4	-2,6
SO ₃ (g)	-92,3	248,7	120,0	81,4	87,6	137,2	-7,8	12,9
K ₂ O	-69,2	1,0	-7,0	-8,6	-0,1	13,3	-7,3	-3,8
K ₂ O ₂	-79,2	47,8	18,4	10,4	19,9	41,6	-3,2	3,7
KO ₂	-60,6	169,2	85,8	61,0	66,5	100,5	4,5	18,3
CaO	-279,6	-107,4	-91,4	-83,2	-48,7	-9,6	-42,2	-35,3
Sc ₂ O ₃	-421,5	-163,0	-138,7	-126,4	-74,5	-15,8	-64,6	-54,2
TiO	-223,2	-64,4	-61,9	-58,5	-31,5	2,5	-33,7	-26,8
Ti ₂ O ₃	-322,5	-86,6	-85,0	-80,8	-41,4	8,6	-46,2	-35,9
Ti ₃ O ₅	-345,8	-86,5	-87,8	-84,1	-42,0	12,5	-49,3	-37,7
VO	-176,9	-28,4	-36,1	-36,5	-15,1	14,9	-24,0	-17,1
V ₂ O ₃	-246,4	-28,0	-44,1	-46,2	-16,6	26,7	-32,9	-22,6
V ₂ O ₅	-287,5	48,5	-6,6	-20,1	13,8	75,1	-31,8	-14,5
V ₃ O ₅	-257,3	-18,4	-40,2	-43,9	-13,1	33,5	-33,7	-22,2
Cr ₂ O ₃	-225,6	-11,9	-32,6	-36,4	-9,3	32,2	-28,7	-18,3
MnO	-155,1	-12,0	-25,2	-27,5	-9,1	18,8	-21,6	-14,7
MnO ₂	-177,6	79,6	23,8	8,8	29,4	74,0	-14,7	-0,9
Mn ₂ O ₃	-180,0	23,2	-8,1	-15,6	5,6	43,0	-20,6	-10,3
Mn ₃ O ₄	-178,6	6,3	-17,3	-22,5	-1,2	33,7	-21,8	-12,6
Fe ₂ O ₃	-144,6	50,8	11,6	1,2	18,1	52,5	-13,2	-2,9
Fe ₃ O ₄	-132,7	41,8	7,6	-1,3	14,2	45,0	-13,2	-4,0
CoO	-79,0	47,1	16,6	8,2	17,0	38,3	-6,7	0,2
Co ₃ O ₄	-91,7	74,0	30,9	18,9	29,4	56,9	-3,8	5,4
NiO	-77,1	48,7	17,9	9,4	18,1	39,3	-5,8	1,1
CuO	-35,9	80,7	40,8	29,0	32,7	50,3	2,8	9,7
Cu ₂ O	-21,9	37,1	17,8	12,1	14,3	23,4	-0,2	3,3
ZnO	-134,2	4,9	-12,4	-16,2	0,0	26,3	-15,1	-8,2
Ga ₂ O ₃	-210,8	0,0	-23,7	-28,5	-3,1	37,2	-24,4	-14,0
GeO	-90,8	38,0	10,3	2,9	13,4	35,7	-8,5	-1,6
GeO ₂	-206,9	57,2	8,5	-4,0	20,5	67,7	-19,0	-5,2
As ₂ O ₅	-124,7	175,0	83,2	56,7	70,4	117,7	1,0	18,2
SeO ₂ (g)	-15,8	201,6	105,8	76,5	75,1	104,3	4,9	18,7

Fixpunkt	Hg	Ga	In	Sn	Zn	Al	Ag	Ag
SeO (g)	23,2	123,6	67,3	49,7	44,5	55,9	4,0	10,9
RbO ₂	-238,9	35,5	-2,8	-11,6	18,7	69,9	-14,1	-0,2
SrO	-257,9	-90,7	-79,7	-73,3	-41,6	-4,5	-38,3	-31,4
Y ₂ O ₃	-420,7	-162,5	-138,4	-126,1	-74,4	-15,8	-64,5	-54,2
ZrO ₂	-474,5	-149,8	-137,6	-128,3	-70,3	0,3	-70,1	-56,3
NbO	-163,8	-18,3	-29,1	-30,5	-10,8	18,1	-21,7	-14,8
NbO ₂	-319,0	-29,8	-53,2	-56,7	-18,2	38,7	-41,2	-27,4
Nb ₂ O ₅	-376,6	-20,3	-54,9	-61,1	-16,0	53,1	-48,3	-31,0
MoO ₂	-212,5	52,6	4,9	-7,2	17,9	65,5	-21,0	-7,2
MoO ₃	-250,6	131,1	43,3	19,4	48,1	113,3	-20,7	0,0
RuO ₂	-68,1	163,6	82,2	58,0	64,5	99,3	3,7	17,6
RuO ₄	46,7	468,0	262,5	199,1	188,7	242,0	39,5	67,1
RhO ₂	-37,4	182,5	89,1	60,7	60,6	90,8	-8,0	5,8
Rh ₂ O ₃	-30,0	139,4	73,9	54,3	56,7	81,1	8,3	18,6
PdO	-12,0	99,3	53,9	40,2	40,9	56,5	7,5	14,4
Ag ₂ O	12,8	63,8	36,4	27,9	25,7	31,7	5,9	9,4
Ag ₂ O ₂	37,8	137,6	80,6	62,8	57,1	68,3	16,2	23,1
Ag ₂ O ₃	76,7	222,3	132,7	104,5	93,7	108,9	29,6	40,0
CdO	-87,1	41,3	13,2	5,7	15,9	38,1	-6,3	0,6
In ₂ O ₃	-168,0	33,3	0,0	-8,2	12,0	48,7	-15,5	-5,2
SnO	-98,9	32,1	6,6	0,0	11,7	34,9	-8,8	-1,9
SnO ₂	-204,4	59,5	10,4	-2,2	22,2	69,3	-17,5	-3,7
Sb ₂ O ₅	-136,6	165,7	76,8	51,2	66,4	114,7	-1,2	16,0
TeO ₂	-77,3	156,9	78,0	54,7	62,6	98,3	3,5	17,3
BaO	-236,5	-74,5	-68,6	-64,1	-35,2	0,0	-35,3	-28,4
La ₂ O ₃	-392,3	-140,5	-123,0	-113,0	-64,9	-8,8	-59,3	-48,9
CeO ₂	-465,8	-142,6	-131,7	-123,0	-65,7	4,4	-66,4	-52,6
Ce ₂ O ₃	-392,5	-140,6	-122,9	-112,9	-64,7	-8,5	-59,0	-48,6
Nd ₂ O ₃	-396,1	-143,4	-125,1	-114,9	-66,2	-9,8	-60,1	-49,7
Sm ₂ O ₃	-399,7	-146,2	-127,0	-116,4	-67,3	-10,5	-60,6	-50,3
Eu ₂ O ₃	-354,4	-110,9	-101,7	-94,7	-51,1	1,8	-51,0	-40,6
Eu ₃ O ₄	-326,4	-107,2	-96,3	-89,1	-48,9	-0,8	-47,0	-37,7
Dy ₂ O ₃	-409,2	-153,4	-131,8	-120,4	-70,0	-12,3	-61,8	-51,4
Ho ₂ O ₃	-414,3	-157,4	-134,8	-123,0	-72,1	-14,0	-63,2	-52,8

Fixpunkt	Hg	Ga	In	Sn	Zn	Al	Ag	Ag
Er ₂ O ₃	-418,8	-160,9	-137,3	-125,2	-73,7	-15,2	-64,1	-53,7
Tm ₂ O ₃	-415,4	-158,1	-134,9	-123,0	-71,8	-13,6	-62,6	-52,2
Yb ₂ O ₃	-397,6	-144,6	-125,9	-115,5	-66,7	-10,1	-60,3	-49,9
Lu ₂ O ₃	-413,6	-156,9	-134,5	-122,8	-71,9	-13,9	-63,1	-52,7
HfO ₂	-497,6	-167,8	-150,4	-139,4	-78,4	-5,9	-74,9	-61,1
Ta ₂ O ₅	-413,9	-49,1	-75,2	-78,3	-28,5	43,9	-55,1	-37,9
WO ₃	-300,1	93,0	16,6	-3,2	31,8	101,4	-29,6	-8,8
WO ₂	-213,0	52,3	4,6	-7,5	17,7	65,4	-21,1	-7,3
Re ₂ O ₇	-165,5	250,8	119,1	80,8	98,2	163,2	-1,0	23,1
OsO ₄	-31,9	407,3	220,0	163,0	162,6	222,8	25,2	52,9
OsO ₂	-60,0	170,4	87,6	63,0	68,8	103,1	7,2	21,0
IrO ₂	-32,5	191,4	102,1	75,2	77,4	109,1	11,5	25,3
HgO	0,0	108,9	61,2	46,6	46,0	60,7	11,1	18,0
Tl ₂ O	-22,8	36,8	18,1	12,7	15,2	24,5	1,1	4,5
Pb ₃ O ₄	-62,4	96,6	46,9	32,4	39,2	64,1	1,7	10,9
PbO ₂	-51,0	178,0	93,7	68,6	73,6	107,3	11,0	24,8
PbO	-66,1	57,5	24,6	15,4	22,9	43,3	-2,4	4,5
PbO	-66,7	57,1	24,4	15,2	22,9	43,3	-2,3	4,6
Bi ₂ O ₃	-80,7	100,2	46,3	30,7	39,6	68,4	-1,4	9,0
ThO ₂	-539,3	-200,0	-173,0	-158,5	-92,3	-16,2	-82,6	-68,7
UO ₂	-468,3	-145,5	-135,1	-126,5	-69,4	0,5	-70,4	-56,6
UO ₃	-495,9	-58,6	-90,3	-94,3	-34,7	52,0	-67,0	-46,2
U ₃ O ₇	-483,2	-120,9	-123,3	-118,4	-59,8	16,2	-70,4	-54,2
U ₃ O ₈	-494,5	-93,7	-109,7	-108,9	-49,2	32,5	-70,0	-51,6
U ₄ O ₉	-479,5	-127,1	-126,3	-120,5	-62,3	12,1	-70,5	-55,0

Tabelle 9.3: Werte für $\ln a_{\text{Ve(Me)}}$, gemäß den Formeln (9.4.4) und (9.5.3). Näheres im Text. Die farbigen Markierungen entsprechen der Klassifikation unten.

Für die Interpretation der Werte ist folgende Aufschlüsselung hilfreich, wobei bei mehreren Oxiden eines Elements der kleinste Zahlenwert maßgeblich ist:

$\ln x > 0$: Reaktion findet nicht statt, Verunreinigungen bleiben gelöst;

$\ln x < 0$: das Oxid fällt aus, falls ausreichend Verunreinigung im Metall gelöst ist;

$\ln x < -14$: Restkonzentration der Verunreinigung im Metall im Gleichgewicht < 1 ppm;

$\ln x < -21$: Restkonzentration der Verunreinigung im Metall im Gleichgewicht < 1 ppb;

$\ln x < -60$: Restkonzentration der Verunreinigung im Metall $< 0,01$ Atome/mol⁻¹.

Da eine Fixpunktzelle mit einem Füllvolumen von etwa 250 ml maximal etwa 20 mol Fixpunktmetall enthält, geht oder bleibt im letztgenannten Fall statistisch also nicht ein einziges Atom der betreffenden Verunreinigung in Lösung, wenn das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist.

Einige Elemente fehlen in dieser Tabelle. Die Edelgase bilden keine stabilen Oxide und werden daher keinesfalls als solches ausfallen. Allerdings sind sie ebenso wenig affin zum Fixpunktmetall und daher nicht als Verunreinigung zu erwarten oder zumindest leicht unter Vakuum entfernbar.

Die Oxide vieler Edelmetalle sind chemisch nicht stabil, in den Fällen von Gold und Platin sind daher keine Daten verfügbar. Das Verhalten der anderen Edelmetalle (Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Osmium, Iridium, Quecksilber) kann aber gut als Anhaltspunkt genommen werden. Offenbar fallen sie nur in teilweise oxidiertem Quecksilber, aber in keinem der anderen Fixpunkte als Oxid aus. Die Verbindungen der Halogene mit Sauerstoff sind ebenfalls sehr instabil, weshalb sie hier ohne Bedeutung sind.

Die seltenen Erden verhalten sich erwartungsgemäß sehr ähnlich, die drei ohne verfügbare Daten (Praseodymium, Gadolinium und Terbium) fallen daher wahrscheinlich ebenso wie die anderen nahezu vollständig als Oxid aus (außer im Aluminium).

Die Eigenschaften von Caesium sollten aus denen von Rubidium abgeleitet werden.

Bevor die Werte in der Tabelle 9.3 abschließend zusammengefasst und diskutiert werden, behandelt der folgende Abschnitt gesondert die gasförmigen Oxide und deren thermodynamische Eigenheiten.

9.6 Gasförmige Reaktionsprodukte

Bisher wurde für die Produkte der Redoxreaktion (9.1.3) eine Aktivität von 1 angenommen, was nur für flüssige und feste Phasen korrekt ist. Falls das Oxid der Verunreinigung gasförmig ist, muss dessen Partialdruck in der Zelle im Verhältnis zum Standarddruck als Aktivität berücksichtigt werden.

Zunächst wird die Reaktionsgleichung derart umgeformt, dass in der Gasphase Moleküle des Verunreinigungsoxids Ve_mO_n mit ganzzahligen stöchiometrischen Koeffizienten berücksichtigt werden statt des bisherigen Ve_yO . Die Reaktionsgleichung (9.1.3) wird also mit (dem kleinstmöglichen) n multipliziert, so dass $n \cdot y$ ganzzahlig ist:



Statt Gleichung (9.2.9) erhält man so:

$$\Delta G/n\text{mol} = \dot{\mu}_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n} + \frac{RT}{n} \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n}}{p_0}\right) + x \cdot \dot{\mu}_{\text{Me}} - \dot{\mu}_{\text{Me}_x\text{O}} - y \cdot (\dot{\mu}_{\text{Ve}} + RT \cdot \ln(a_{\text{Ve}(\text{Me})})) \quad (9.6.2)$$

Dabei wurde wieder der Fugazitätskoeffizient vernachlässigt, der dem Aktivitätskoeffizienten bei Gasen entspricht. Das ist hier erlaubt, da es sich ohnehin nur um eine

Abschätzung handelt und der Fugazitätskoeffizient (anders als der Aktivitätskoeffizient) in der Regel sehr nah bei 1 liegt.

Wie man leicht sieht, muss Gleichung (9.4.2) nur um den Term $\frac{RT}{ny} \cdot \ln(p_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n}/p_0)$ korrigiert werden:

$$\ln x_{\text{Ve}(\text{Me})} + \ln f_{\text{Ve}(\text{Me})} = \frac{1}{y} \frac{\Delta G_{f,\text{Ve}_y\text{O}} - \Delta G_{f,\text{Me}_x\text{O}}}{RT} + \frac{1}{ny} \ln\left(\frac{p_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n}}{p_0}\right) \quad (9.6.3)$$

Der Partialdruck $p_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n}$ kann a priori nicht festgelegt werden, daher muss seine Größenordnung abgeschätzt werden. Die Schutzgasatmosphäre hat eine nominelle Reinheit von 5N, das heißt, die Gesamtmenge an verunreinigenden Gasen liegt anteilig unter 10 ppm, der Sauerstoffanteil typischerweise unter 2 ppm (siehe zum Beispiel [97]). Wird gegebenenfalls die Atmosphäre der Zelle abgepumpt, herrscht im System ein Vakuumrestdruck etwas unter 0,1 Pa. In diesem Fall ist die Zusammensetzung der Atmosphäre weitgehend unbekannt, welche aus Ausgasungen der Fixpunktzelle und aus durch Undichtigkeiten eintretender Luft besteht. Jedoch ist hier ein exakter Wert für die Aktivitäten der Verunreinigungsoxide ebenso wie oben nicht notwendig. Die folgende Tabelle zeigt zur Orientierung die Werte der rechten Seite der Gleichung (9.6.3), also für $\ln a_{\text{Ve}(\text{Me})}$, bei Partialdrücken von $p_0 \cdot 10^{-6}$ und $p_0 \cdot 10^{-12}$.

Da nur für Wasser(-dampf) $ny=2$ ist (siehe (9.6.1)) und sonst $ny=1$ (zum Beispiel PO, SO_2), reduzieren sich die Werte von $\ln a_{\text{Ve}(\text{Me})}$ gegenüber der Tabelle 9.3 temperaturunabhängig um die Beträge 6,9 (H_2O bei $p=p_0 \cdot 10^{-6}$), 27,6 (falls $ny=1$ und $p=p_0 \cdot 10^{-12}$) oder 13,8 (in allen anderen Fällen).

Analog wäre SeO_2 zu behandeln, das in dieser Übersicht weggelassen wurde. Es ist bis 315°C fest, hat aber selbst dann nur eine betragsmäßig geringe Bildungsenthalpie von rund -224 kJ/mol [98],[99], so dass es für Fällungsreaktionen kaum eine Rolle spielen kann.

Fixpunkt	Hg	Ga		In		Sn		Zn		Al	Ag	
T/K	234,32	302,91		429,75		505,08		692,68		933,47	1234,93	
Sauerstoffdonor	HgO	Ga_2O_3		In_2O_3		SnO		ZnO		Al_2O_3	O_2 bei $10^{-9} \cdot p_0$	
$\frac{p_{\text{Ve}_{ny}\text{O}_n}}{p_0}$	10^{-6}	10^{-6}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-12}
H_2O	-53,6	12,1	5,2	-0,3	-7,2	-3,5	-10,4	2,5	-4,4	7,3	-5,8	-12,7
CO	-47,7	63,5	49,7	18,1	4,3	4,3	-9,5	5,0	-8,8	6,8	-25,0	-38,8
CO_2	-149,0	93,5	79,7	22,8	9,0	2,6	-11,2	15,1	1,2	40,1	-31,8	-45,6
PO	-4,4	97,3	83,5	42,3	28,5	25,1	11,3	20,5	6,7	18,6	-15,7	-29,6

Fixpunkt	Hg	Ga		In		Sn		Zn		Al	Ag	
PO ₂	-91,0	138,2	124,4	54,3	40,5	29,3	15,5	34,4	20,6	54,4	-21,1	-34,9
SO ₂	-100,3	130,9	117,1	49,0	35,1	24,6	10,8	30,9	17,1	51,6	-23,3	-37,1
SO ₃	-106,2	234,9	221,1	106,2	92,3	67,6	53,8	73,8	60,0	109,6	-11,3	-25,1

Tabelle 9.4: Werte für $\ln a_{\text{Ve(Me)}}$, analog zu Tabelle 9.3, gemäß der Formel (9.6.3), Näheres im Text.

Wie zu sehen ist, lässt sich das „Ausfällen“ von gasförmigen Verunreinigungsoxiden durch eine möglichst reine Schutzgasatmosphäre oder durch Vakuum etwas forcieren, nichtsdestotrotz genügen die angenommenen Partialdrücke von rund 10^{-7} Pa nicht, weil abgesehen von Silber und Quecksilber die Oxide der Fixpunktmetalle chemisch zu stark begünstigt sind. Es ist daher davon auszugehen, dass in den Fixpunkten von Gallium bis Aluminium keines der genannten Elemente als Oxid vorliegt.

Beim Silber legen die Werte in der Tabelle zwar nahe, dass alle genannten Elemente als Oxid vorliegen, möglicherweise wird aber vorhandener Sauerstoff durch den Kohlenstoff des Fixpunktzellcontainers gebunden. In diesem Fall stellte sich ein wesentlich geringerer Sauerstoff-Partialdruck ein und die anderen Oxide würden sich zersetzen (siehe Tabelle). Hier käme es darauf an, ob genügend Sauerstoff kontinuierlich in das System gelangt, so dass er nicht vollständig als Kohlendioxid gebunden ist.

9.7 Zusammenfassung der Berechnungsergebnisse

Obwohl der Ablauf der beschriebenen Redoxreaktionen jeweils von den Eigenschaften des Fixpunktmetalls, der Verunreinigung und deren Oxiden abhängt und deshalb etwa 700 verschiedene Redoxgleichgewichte untersucht werden mussten, lässt sich doch das Verhalten der allermeisten von ihnen in wenigen Sätzen zusammenfassen, da sich einerseits das Oxidationsbestreben der vier Fixpunktmetalle Gallium, Indium, Zinn und Zink sehr ähnelt und andererseits das Verhalten von Verunreinigungen in Quecksilber und Aluminium jeweils sehr einheitlich ausfällt.

Quecksilberoxid hat eine relativ hohe freie Enthalpie und wird deswegen leicht von fast allen Verunreinigungen reduziert. Neben den Edelmetallen, Sauerstoff und den Halogenen sollte Quecksilber, das in Verbindung mit Quecksilberoxid steht, daher keine gelösten Verschmutzungen enthalten, denn alle anderen Elemente fallen als Oxid aus. Allerdings ist der Quecksilbertripelpunkt in der Regel sauerstofffrei, so dass der Reinigungseffekt nicht zum Tragen kommt.

Umgekehrt ist Aluminiumoxid chemisch so begünstigt, dass es praktisch kaum Sauerstoff abgibt. Folglich kann fast kein Verschmutzungselement ausgeschlossen werden, denn selbst von den sehr sauerstoffaffinen seltenen Erden [61] könnten rechnerisch etwa 1 ppm enthalten sein, ohne dass es zu einer Fällung kommt.

Für Silber ist die Situation relativ unsicher. Silber enthält bei seiner Fixpunkttemperatur wahrscheinlich nur wenig Sauerstoff, wenn die Schutzgasatmosphäre intakt ist [58]. Die Oxide sind schon oberhalb von 300°C instabil, zusätzlich wirkt der Kohlenstoffcontainer reduzierend [58]. Die Restmenge von Sauerstoff in der Schutzgasatmosphäre lässt sich aus diesem Grund nur schwer abschätzen. Relativ sicher fallen aber die sauerstoffaffinsten Elemente als Oxid aus, darunter die Elemente der zweiten Hauptgruppe, der ersten und zweiten Nebengruppe, Aluminium und die seltenen Erden (inklusive der Actinoiden Thorium und Uran).

Das Verhalten der verunreinigenden Elemente in den Fixpunkten der Metalle Gallium, Indium, Zinn und Zink unterscheidet sich nur bei wenigen Elementen. Die sauerstoffaffineren Elemente fallen als Oxid aus, so dass deren aktive Konzentration im Fixpunkt maximal 10^{-8} betragen kann, was zu wenig ist, um für die Fixpunkttemperatur relevant zu sein. Neben den diesbezüglich bereits erwähnten Elementen, also denen der zweiten Hauptgruppe, der ersten und zweiten Nebengruppe sowie den seltenen Erden, zählen hierzu noch Lithium, Aluminium, Silizium und Tantal.

Klassifiziert man nicht nach den Fixpunktmetallen, sondern nach den Verunreinigungselementen, lässt sich von den noch nicht erwähnten Elementen eine große Gruppe relativ edler Elemente (darunter alle Edelmetalle) abspalten, die keinesfalls aus dem Fixpunktmetall als Oxid ausfallen werden, wenn man vom Quecksilber-Fixpunkt absieht: Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Arsen, Selen, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Cadmium, Antimon, Tellur, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Bismut.

Bei Wasserstoff ist es wahrscheinlich möglich, diesen als Wasserdampf abzupumpen.

Kohlenstoff bildet eine Ausnahme, da er aufgrund des den Fixpunkt umgebenden Tiegelmaterials immer im Überschuss vorhanden ist, während gleichzeitig seine gasförmigen Oxide jederzeit entfernt werden können. Thermodynamisches Gleichgewicht als Voraussetzung für die Rechnung ist also unrealistisch. (Anderenfalls könnte bezüglich Kohlenstoff auch ein eutektischer oder peritektischer Fixpunkt vorliegen.)

Das Verhalten von Phosphor, Schwefel und Stickstoff lässt sich nicht ohne Weiteres vorhersagen. Zwar sind sowohl die Dampfdrücke der reinen Substanzen wegen der niedrigen Schmelztemperaturen ausreichend hoch als auch die Oxide im Fixpunkt nicht stabil (siehe oben), so dass diese elementar in die Gasphase übergehen könnten, trotzdem sind sie hoch reaktiv. Ihr Aktivitätsfaktor $f_{\text{Ve(Me)}}$ kann daher wesentlich kleiner als 1 sein, was die Gültigkeit der Abschätzung hier deutlich schmälert. Umgekehrt fallen eventuell die Phosphide, Sulfide oder Nitride analog zum jeweiligen Oxid des Fixpunktmetalls aus. Auch in diesem Fall hätte die gelöste Menge im Metall keinen relevanten Einfluss auf die Fixpunkttemperatur. Ähnliches gilt für die Halogene. Trotzdem werden alle

diese leichten Elemente in bisherigen Fixpunktanalysen nicht berücksichtigt (zum Beispiel [24],[62]), da chemische Analysen mit den gängigsten Verfahren GDMS und ICP-MS sehr hohe Unsicherheiten bezüglich dieser Elemente aufweisen (wenn überhaupt eine Bestimmung möglich ist).

Bei den übrigen Elementen, darunter die meisten Fixpunktmetalle (B, Na, K, V, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Rb, Nb, Mo, In, Sn, W) ist das Verhalten nicht mehr einheitlich klassifizierbar. Allerdings sollte in diesen Fällen die Tabelle 9.3 nur als Anhaltspunkt genommen werden, da die Werte im kritischen Bereich (dort zwischen -30 und 0) liegen und somit das Verhalten auf Grund der Vernachlässigung des genannten Aktivitätsfaktors nicht mit ausreichender Genauigkeit vorhersagbar ist.

9.8 Experimentelle Belege

Bekanntlich lässt sich die Frage, ob eine Reaktion prinzipiell stattfinden kann, wesentlich leichter diskutieren als die Frage, wie schnell sie stattfindet. Auch für die genannten Vorgänge kann allein mit den hier dargestellten Rechnungen keine Aussage getroffen werden, ob die Reaktionsgeschwindigkeiten ausreichen, um das für die Abschätzung vorausgesetzte thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

Wahrscheinlich sind die eventuell kleinen Reaktionsraten oder langsamen Diffusionsprozesse hier aber gar keine Einschränkung, stehen sich doch relativ lange Zeiträume von mehreren Tagen und sehr kleine Umsätze von wenigen mmol gegenüber. Einerseits liegen die Konzentrationen typischer Verunreinigungen im Bereich einiger ppb (atomar), während andererseits die Fixpunktzellen zunächst eingemessen werden, bevor sie als Normal verwendet werden könnten, wobei bereits der Befüllvorgang einer Zelle mehr als eine Woche in Anspruch nehmen kann.

Da bei den meisten benutzten Fixpunktzellen Oxide beobachtet werden können und viele Zellen bisher im direkten Kontakt mit Luftsauerstoff betrieben wurden [100] und dabei dennoch kein signifikanter Unterschied zu geschlossenen Zellen zu beobachten ist, auch kein Einlaufen der Fixpunkttemperatur in den ersten Wochen, ist von den folgenden zwei Sachverhalten auszugehen: 1. Die Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase findet relativ schnell statt. 2. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff im Fixpunktmetall an der Fixpunkttemperatur liegt in der Nähe der maximalen Löslichkeit, welche wiederum oberhalb von 10^{-8} zu erwarten ist (siehe Anfang des Kapitels). Liegt der Sauerstoff bereits gelöst im Metall vor, sind die Aktivierungsenergien für die Fällungsreaktion vermutlich klein, so dass sich nur noch die Diffusion limitierend auswirken würde.

Es gibt aber vor allem deutliche experimentelle Hinweise dafür, dass die hier besprochenen Redoxreaktionen ausreichend schnell stattfinden. Dazu enthält das

folgende Kapitel die Darstellung zweier Versuche, bei denen eine Fixpunktzelle gezielt verschmutzt wurde, um den Fällungsprozess zu bestätigen. Selbst eine Zugabe von Verunreinigung, die eine Konzentrationserhöhung auf über 10^{-6} zur Folge haben müsste, war nicht als Temperaturänderung nachweisbar. Das lässt darauf schließen, dass die Fällung mindestens so schnell ablief wie die Lösung der Verunreinigung. Bei den Beobachtungen von frisch befüllten Fixpunktzellen ließ sich ebenfalls nie eine zeitliche Entwicklung der Fixpunkttemperatur beobachten, obwohl das Fixpunktmaterial vor der Befüllung relevante Mengen verschiedener Verunreinigungen enthält.

Werden die hier dargestellten Fällungsprozesse nun als bekannt vorausgesetzt, können offene Fragen in anderen Veröffentlichungen, insbesondere zur gezielten Verschmutzung von Fixpunktmaterialien beantwortet werden. So wurde in [29] ein Zinn-Fixpunkt mit $12,2 \mu\text{g/g}$ Aluminium dotiert (entspricht $53,7 \text{ ppm}$), wobei die Lösung mit relativ hohen Temperaturen erzwungen wurde. Die anfängliche Schmelzpunktniedrigung ging innerhalb weniger Schmelz- und Erstarrungszyklen der Zelle (jeweils wenige Stunden lang) wieder auf 0 zurück, was mit der Ausfällung von Al_2O_3 erklärt werden kann. Die übrigen vier untersuchten Elemente Eisen, Antimon, Blei und Indium blieben in Übereinstimmung mit der Tabelle 9.3 in Lösung.

Im Vergleich der Experimente wird der kinetische Zusammenhang klar. Während Verunreinigungen, die bei relativ hohen Temperaturen schmelzen, nur langsam in Lösung gehen und so praktisch sofort wieder ausgefällt werden können, gehen Verunreinigungen, die unterhalb der Fixpunkttemperatur schmelzen, sofort in Lösung und äußern sich in größeren Mengen als temporäre Fixpunkttemperaturänderung, die in Abhängigkeit von der Menge chemisch verfügbaren Sauerstoffs zurückgeht.

In [31] wurden typische Verunreinigungen in einem Aluminium-Fixpunkt untersucht. Bei insgesamt 11 Elementen (Ag, Zn, Cu, Fe, In, Si, Ti, Mn, Cd, Sb, Ni) wurde erfolgreich der jeweilige Anstieg der Liquiduskurve ermittelt. Einzig Calcium führte zu keiner nachweisbaren Fixpunkttemperaturänderung. Dass auch bei einer nachfolgenden chemischen Analyse des Fixpunktmetalls weniger als $1 \mu\text{g/g}$ Calcium (von hinzugefügten $138,3 \mu\text{g/g}$) nachweisbar war, lässt sich nun gut nachvollziehen. Augenscheinlich ist die Grenzkonzentration von Calcium in Aluminium (im Gleichgewicht mit Al_2O_3) etwas kleiner als in der Tabelle 9.3 aufgeführt, wahrscheinlich, weil die Daten nicht exakt genug sind oder der Aktivitätsfaktor von Calcium im Aluminium größer als 1 ist. Leider ist der Arbeit nicht die gemessene Calcium-Konzentration zu entnehmen.

In derselben Veröffentlichung wurde das Aluminium mit Siliziumdioxid dotiert, dabei betrug die gemessene Schmelzpunktänderung $-0,33 \text{ mK}/(\mu\text{g/g})$. Laut Tabelle 9.3 würde Silizium in einem Aluminium-Fixpunkt keinesfalls als Siliziumdioxid ausfallen. Das Gleichgewicht der Redoxreaktion (9.1.3) liegt also auf der Seite der nicht-oxidierten Verunreinigung und

hinzugefügtes Siliziumdioxid wird vom Aluminium zum Silizium reduziert. Die Schmelzpunktniedrigung muss folglich dieselbe sein wie die bei Zugabe von reinem Silizium. Der Vergleichswert für Silizium aus derselben Veröffentlichung beträgt: $-0,66 \text{ mK}/(\mu\text{g/g})$, was $-0,69 \text{ mK/ppm}$ entspricht. In guter Übereinstimmung dazu erhält man für SiO_2 aus dem oben genannten Wert $-0,73 \text{ mK/ppm}$ - die angegebenen Unsicherheiten in der Arbeit lagen im Bereich von etwa 5 %.

Als letztes Beispiel sei [73] genannt, wo Reinstsilber vor und nach dem Befüllen einer Fixpunktzelle chemisch analysiert wird und das „Verschwinden“ von 0,2 ppm Magnesium mit dem hohen Dampfdruck von Magnesium erklärt werden muss.

9.9 Diskussion

Die in diesem Kapitel dargestellten Überlegungen haben sowohl Auswirkungen auf die Anwendung der SIE-Methode (siehe Abschnitt 5.3.5) als auch auf die Durchführung von Dotierungsexperimenten, wie sie eben angesprochen wurden und im folgenden Kapitel dargestellt werden.

Die gängige Praxis, die Qualität eines gefertigten Fixpunktes unter anderem nach der chemischen Analyse des Metalls (in seinem sauerstoffarmen Zustand) vor der Befüllung der Zelle zu beurteilen, sollte zumindest kritisch gesehen werden. Erleichternd wirkt sich hier aber aus, dass die Metalle erfahrungsgemäß eher weniger solche Verunreinigungen enthalten, die später ausfallen würden (vergleiche zum Beispiel [31],[30],[29], wo gezielt nur solche Verunreinigungen untersucht wurden, die bei Analysen des Fixpunktmetalls gefunden wurden). Eine interessante Möglichkeit ist die Entnahme einer Metallprobe während des Einschmelzens einer Fixpunktzelle [72].

Für eine Korrektur gemäß der SIE-Methode sind solche Analyse-Ergebnisse allerdings keinesfalls zu verwenden, stattdessen ist eine Analyse des Materials im Fixpunkt erforderlich. Allenfalls könnte man näherungsweise aus den Konzentrationen der Verunreinigungen vor der Befüllung mittels solcher Daten wie in Tabelle 9.3 auf die endgültigen Konzentrationen (die nicht immer vernachlässigbar sein müssen!) geschlossen werden, dafür sollte aber das Verhalten etlicher binärer Systeme noch genauer untersucht werden. Zunächst müssen genauere Daten gewonnen werden, bei denen die bisherigen nicht ausreichend sicher sind (Werte in der Darstellung der Tabelle 9.3 zwischen -30 und 0), und später müssten dann exakte Grenzkonzentrationen der binären Systeme bestimmt werden, wo diese weder vernachlässigbar ($<1 \text{ ppb}$) noch zu groß sind, um noch berücksichtigt werden zu müssen ($>20 \text{ ppm}$).

Bezugnehmend auf die abgestrebten Dotierungsexperimente muss berücksichtigt werden, dass sich mit Fixpunktzellen die Auswirkungen bestimmter Verunreinigungen nicht unter-

suchen lassen, denn wie dargestellt wurde, fallen diese möglicherweise aus, ohne die Fixpunkttemperatur zu beeinflussen. Das wirkt sich aber kaum nachteilig aus, da die SIE-Methode eine Korrektur des Einflusses eben dieser Elemente gar nicht vorsehen darf. Nur in sehr wenigen Fällen, wo die Maximalkonzentration in der Nähe der realen Konzentration im Fixpunkt liegt *und* diese einen relevanten Einfluss auf die Fixpunkttemperatur hat, müsste der Anstieg der Liquiduslinie in einer sauerstoffarmen Umgebung bestimmt werden, um den Einfluss der Verunreinigung rechnerisch korrigieren zu können. Eine Reihe weiterer Reaktionsmechanismen sollten in Zukunft untersucht werden. Unter anderem könnten auch andere Elemente als Sauerstoff zu Fällungsreaktionen führen, zum Beispiel lässt sich die Selbst-Reinigung der Fixpunkte in [101] nicht mit der Fällung von Oxiden erklären, sondern eher mit dem Tiegelmateriale Kohlenstoff. Umgekehrt könnten auch andere Substanzen in Lösung gehen als Quarz, so dass etliche keramische Tiegelmateriale wahrscheinlich keine Alternative zum Kohlenstoff bilden (siehe zum Beispiel [102]).

Des Weiteren könnten bestimmte ausgefällte Elemente bei Dotierungsexperimenten wieder in Lösung gehen. Wenn zum Beispiel ein Fixpunkt wenig Sauerstoff enthält und trotzdem einige Elemente als Oxide ausgefällt sind, könnte die Zugabe von beispielsweise Aluminium diese Elemente reduzieren, so dass sie wieder in Lösung gehen. Im Experiment wäre so eine Fixpunktänderung feststellbar, die nicht auf der Lösung des Aluminiums beruht.

10 Dotierung von Fixpunktzellen

In diesem Kapitel sollen Experimente vorgestellt werden, bei denen mittels gezielter Verschmutzung des Fixpunktmetalls der Anstieg der Liquiduskurve im binären Phasendiagramm im Konzentrationsbereich unter 10^{-5} bestimmt wurde, was für eine Korrektur gemäß der SIE-Methode erforderlich ist. Da bisher nur ein Bruchteil der relevanten binären Systeme auf diesem Niveau untersucht wurde, liegt der Schwerpunkt nicht nur auf den Messergebnissen selbst, sondern ebenso auf der Demonstration und Validierung der Methode, die es - einmal etabliert - erlaubt, eine Vielzahl dieser Systeme zu bearbeiten.

10.1 Grundlagen

Für eine Korrektur des Einflusses der Verunreinigungen nach der SIE-Methode benötigt man, wie in Abschnitt 5.3.5 ausgeführt, nicht nur Kenntnis über die Konzentration aller Fremdelemente im Fixpunktmetall sondern auch deren jeweilige Auswirkung auf die Fixpunkttemperatur. Da sich derzeit dieser Einfluss in den meisten Fällen nicht mit ausreichender Genauigkeit berechnen lässt (man beachte zum Beispiel die Abweichungen zwischen verschiedenen CALPHAD-Programmen, siehe [47]), sind experimentelle Untersuchungen erforderlich. Dazu werden gezielt Fixpunktzellen mit Elementen dotiert, die in den Fixpunkten mittels chemischer Analysen gefunden wurden, und die bewirkte Veränderung der Fixpunkttemperatur bestimmt.

Diese Fixpunkttemperaturveränderung ist im binären System Fixpunktmetall-Verunreinigung im „Randbereich“ kleinster Konzentrationen linear. Unklar ist allerdings die Position möglicher eutektischer oder peritektischer Punkte, die ein Abweichen von der Proportionalität zwischen Temperaturabweichung und Konzentration bedingen. Erschwerend kommt hinzu, dass es nicht immer möglich ist, die Anfangskonzentration der Verunreinigungen in den zu verschmutzenden Fixpunkten ausreichend genau zu bestimmen. Es sind daher mehr als zwei Messungen bei verschiedenen Konzentrationen erforderlich, um das Verhalten im Fixpunkt sicher vorhersagen zu können.

Aus verschiedenen Gründen müssen aber nicht alle binären Systeme Fixpunktmetall-Verschmutzungselement untersucht werden.

In einigen Fällen können die gewünschten Daten mit begrenzter Genauigkeit direkt aus einem Phasendiagramm (zum Beispiel [89],[103]) abgelesen werden. Gleichwohl ist das nur für sehr wenige binäre Systeme der Fall, wie zum Beispiel die industriell wichtigen niedrigschmelzenden Legierungen aus Zinn, Blei, Bismut und Indium.

Wenn sich mit vorhandenen Phasendiagrammen ein Null-Prozent-System, das ist ein eutektischer oder peritektischer Punkt bei sehr kleinen Konzentrationen [104], immerhin sicher ausschließen lässt (wenn zum Beispiel bereits ein eutektischer Punkt bei einer

Konzentration unter 10^{-4} bekannt ist), kann der Anstieg der Liquiduskurve bereits mit einem Experiment mit Konzentrationen deutlich über 10^{-6} mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden (zum Beispiel [31],[30],[29],[32]). In den meisten Fällen können auf Grund der bisherigen Phasendiagramminformationen aber keine sicheren Vorhersagen getroffen werden, so dass Versuche mit zu großen Anfangskonzentrationen der Verunreinigung dazu führen, dass ein Null-Prozent-System trotz der Messungen eventuell „übersehen“ wird.

Neben den Verschmutzungselementen, deren Einfluss bereits bekannt ist, gibt es noch eine Reihe weiterer, die für eine Fixpunktkorrektur nicht relevant sind. Einige Elemente zerfallen sehr schnell, so dass ihre Konzentration im Fixpunktmetall ganz sicher vernachlässigbar ist: Technetium oder Radon beispielsweise. Umgekehrt sollte aber bei sehr seltenen Metallen (beispielsweise Iridium, Rhenium, Gold) gerade nicht davon ausgegangen werden, dass sie kaum im Fixpunkt gelöst sind. Die Erze, aus denen die Fixpunktmetalle gewonnen werden, können durch ihre Entstehung bestimmte Elemente stark angereichert enthalten, und ebenso können die Herstellungs-, aber auch die Reinigungsprozesse zu einer Anreicherung führen.

Eine weit größere Gruppe von Elementen kann auf Grund der Erörterungen in Kapitel 9 vernachlässigt werden. Sie fallen in Gegenwart von Sauerstoff als Oxid aus und beeinflussen so nicht die Fixpunkttemperatur. Die zugrundeliegende Redoxreaktion ist zwar abhängig vom Fixpunktmetall, trotzdem lässt sich die Mehrzahl der Fälle zusammenfassen, wenn man die leichten und die flüchtigen Elemente (H, C, N, O, S, P, Halogene, Edelgase) vernachlässigt. Mit Ausnahme des Aluminium-Fixpunktes können in den Metallfixpunkten Elemente der 2. Hauptgruppe und der 1. und 2. Nebengruppe sowie alle seltenen Erden als gelöste Verunreinigungen ganz sicher ausgeschlossen werden.

Ist der Verteilungskoeffizient k der Verunreinigung in dem Fixpunktmetall ausreichend genau bekannt (siehe zum Beispiel [23]), kann daraus gemäß der Formel (5.3.40) der Anstieg der Liquiduskurve berechnet werden, was in [24] genutzt wurde. Es gibt aber noch immer Zweifel, ob dieser Zusammenhang in allen Fällen gültig ist [22],[18].

In diesem Kapitel soll ein Weg demonstriert werden, wie in den übrigen Fällen die Anstiege experimentell über eine gezielte Dotierung der Fixpunktmetalle und die Messung der bewirkten Änderung der Phasenübergangstemperatur bestimmt werden können.

Für die Auswahl der vorgestellten binären Systeme war die Häufigkeit der Verunreinigungen in typischen Fixpunktanalysen sicher maßgeblich. Zusätzlich wurden dennoch Systeme ausgewählt, die aus den oben genannten Gründen eigentlich nicht mehr untersucht werden müssten, mit denen aber das Funktionieren der Messmethode wie auch die Erörterungen in Kapitel 9 bestätigt werden konnten. Die systematische Abarbeitung weiterer Systeme ist für die nahe Zukunft geplant.

10.2 Messmethode

Ziel des Experiments musste es sein, bei geringstmöglichen Konzentrationen des Fremdelements zuverlässig den Anstieg der Liquiduskurve zu bestimmen, da nur in stark verdünnten Lösungen das Verhalten der gelösten Verunreinigungen unabhängig von ihrer eigenen Konzentration und denen der anderen ist. Dafür wird einerseits hochreines Ausgangsmaterial benötigt (Reinheit mindestens 99,9999%), andererseits dürfen die zugegebenen Dotiermengen nicht zu groß sein (<1 ppm). Umgekehrt dürfen die Dotiermengen aber auch nicht zu klein sein, damit die Massebestimmung der Proben mit hinreichend kleiner Unsicherheit erfolgen kann (typische Fixpunktzellen enthalten insgesamt zwischen etwa 0,1 mg und 1 mg gemessener Verunreinigungen). Auch im Hinblick auf eine möglichst gut reproduzierbare Bestimmung der Veränderungen der Fixpunkttemperatur wurden daher bei bisherigen Versuchen oft herkömmliche Fixpunktzellen genutzt [28],[47], allerdings gebieten wirtschaftliche Aspekte eine weitestmögliche Reduzierung der Größe der Fixpunktzelle und damit des Verbrauchs an hochreinem Fixpunktmetall.

Selbst unter Berücksichtigung der zahlreichen binären Systeme, die auf Grund der Erörterungen in Abschnitt 10.1 nicht (mehr) untersucht werden müssen, bleiben etwa je 30 Elemente als Verschmutzungen der Fixpunktmetalle Gallium, Indium, Zinn, Zink und Silber zu untersuchen, und weitere rund 60 für den Aluminium-Fixpunkt. Für die Bestimmung des Verhaltens all dieser binären Systeme aus Fixpunktmetall und Verunreinigung bräuchte man also über 200 Fixpunktzellen. Zum Vergleich: derzeit hält die PTB zu jedem Fixpunktmetall zwischen 3 und 8 Fixpunkte vor. Damit wird nicht nur deutlich, wie ambitioniert das Vorhaben ist, die Einflüsse aller Verunreinigungen zu bestimmen, vielmehr soll hiermit illustriert werden, dass es wichtig es ist, den Aufwand an Fixpunktmetall weitgehend zu reduzieren, indem für die Untersuchungen wesentlich verkleinerte Zellen verwendet werden.

Testet man mehrere Verunreinigungen an einer Zelle, erhöhen sich die Messunsicherheiten erheblich, da die Charakteristika des Fixpunktes bereits durch die Dotierung mit dem ersten Fremdelement stark verschlechtert werden. Preiswerteres, also weniger reines Fixpunktmetall kommt ebenso nicht in Frage, da eine gegenseitige Wechselwirkung der Verunreinigungen mit abnehmender Reinheit des Fixpunktmaterials immer weniger ausgeschlossen werden kann. Auch könnte ein nicht bemerktes Null-Prozent-System zu völlig falschen Messergebnissen für die jeweilige Verunreinigung führen.

Der bestmögliche Kompromiss erscheint hier eine gemäßigte Reduzierung der Menge des Fixpunktmaterials im Vergleich zu den herkömmlichen Fixpunktzellen. Damit eine solche

Verkleinerung der Zelle nicht mit einer erhöhten Unsicherheit bei der Bestimmung der Fixpunkttemperatur einhergeht, können verschiedene Wege beschritten werden. Verschlankt man die Zellen, wird der Einfluss der Temperaturinhomogenität des Fixpunktthermostaten größer, da so Teile der Zelle schneller durch-erstarren oder -geschmolzen sein können, außerdem nimmt auch der stationäre Durchgriff des Ofens zu, da die Phasengrenze sich nicht mehr so gut ausbilden kann. Adiabatische Versuchsanordnungen reduzieren diese stationären thermischen Effekte (siehe [29],[31],[30],[84]), allerdings bleibt immer ein kleiner Rest parasitären Wärmeflusses entlang des Thermometers, dessen Einfluss die gemessenen Temperaturabweichungen dominiert. Das gilt natürlich erst recht bei der Nutzung von verkürzten Zellen in nicht-adiabatischer Umgebung.

Weil man mit den Methoden, die in Kapitel 8 entwickelt wurden, die stationären thermischen Effekte aber auch mit deutlich verringertem Aufwand weitestgehend eliminieren kann, wurde für die folgenden Untersuchungen der konventionelle Versuchsaufbau vorgezogen. Auf diese Weise kann man von den Erfahrungen und Messungen bei herkömmlichen Fixpunkten profitieren. Unter dieser Prämisse wurde ein neuer Zelltyp entwickelt (Abbildung 10.1), der trotz einer Reduzierung der Menge des nötigen Fixpunktmetalls um etwa 1:4,5 eine kaum vergrößerte Temperaturunsicherheit bei der Fixpunktdarstellung bietet.

Im Wesentlichen wurde die Grafitwand im Vergleich zu einer konventionellen Fixpunktzelle erheblich verstärkt, so dass sich einerseits die Reduzierung des Fixpunktmetallvolumens ergibt, andererseits Inhomogenitäten der Thermostatterperatur ausgeglichen werden. Die Länge des Korpus wurde unverändert gelassen, da eine Verkürzung der Zelle einen zu großen Einfluss der Wärmeableitung am Thermometer zur Folge hätte. Durch die auf etwa 3 mm reduzierte Dicke der Fixpunktmetallschicht erhöht sich zwar der stationäre thermische Durchgriff des



Abbildung 10.1: Design einer "normalen" Fixpunktzelle (links) und einer Midi-Fixpunktzelle (rechts) im Vergleich. Durch die verstärkte Grafitwand (schwarz) ergibt sich eine Reduzierung nötigen Fixpunktmetalls um etwa 1/4,5

Ofens μ_{Ofen} , das kann allerdings durch quasiadiabatische Messungen ausgeglichen werden (siehe Kapitel 8).

Ansonsten wurden dieselben Geräte wie in Kapitel 8 verwendet. Auf die Messung der Stromerwärmung (Abschnitt 5.6.4) wird verzichtet, da sie einen weitestgehend konstanten Offset zu den Werten liefert - die Linearität und Reproduzierbarkeit der folgenden Messergebnisse bestätigen das. Ebenso verzichtet wird auf eine Bestimmung des Widerstands des Platinthermometers am Wasser-Tripelpunkt, stattdessen werden die Fixpunkttemperaturveränderungen direkt im Vergleich mit einem unveränderten Fixpunkt festgestellt. Eine Messung am Wasser-Tripelpunkt ist dann nicht erforderlich, wenn nur die Unterschiede zwischen zwei Fixpunkten desselben Metalls bestimmt werden sollen [105].

Die Dotierung des Fixpunktmaterials ist von der Verunreinigung abhängig und wird jeweils in den folgenden Unterabschnitten zu den konkret untersuchten binären Systemen beschrieben. In jedem Fall wurde die Masse mit einer Waage vom Typ „Mettler Toledo XS105“ mit einer Unsicherheit von 0,04 mg ($k=2$) bestimmt. Die Konzentrationen der Verunreinigungen im Fixpunkt lagen im Bereich von nur 0,1 ppm bis 10 ppm.

Die Verunreinigung sollte möglichst tief in die Zelle eingebracht werden, um eine gute Benetzung und Lösung zu garantieren. Manche Verunreinigungen schwimmen eventuell oder durchdringen nicht die Oxidschicht über dem Fixpunktmittel. Der Grafittiegel der Fixpunktzelle wurde folglich bei jedem Dotierungsschritt geöffnet, das Fixpunktmaterial entfernt und die Verunreinigungen direkt auf den Boden des Tiegels platziert. Die Kräfte durch die Volumenausdehnung insbesondere zu Beginn einer Schmelze des Fixpunktmittels erzwingen einen guten Kontakt und schnellstmögliche Lösung.

Um den Lösungsprozess weiter zu unterstützen, wurde die Zelle nach dem Schmelzen mehrere Stunden bei mindestens 10 K über dem Schmelzpunkt gehalten und das Fixpunktmittel durch axiale Verschiebung des Tauchrohrs „gerührt“, um die gelösten Verunreinigungen gleichmäßig zu verteilen. Nach dem Abkühlen auf 1 K über der Fixpunkttemperatur erfolgte die Fixpunkttemperaturbestimmung. Dazu wurde die Ofentemperatur auf 1 K unterhalb der Fixpunkttemperatur eingestellt, bis aus einem erneuten Anstieg der gemessenen Temperatur auf eine selbstinitiierte Erstarrung geschlossen werden konnte. Dann wurde mittels eines kalten Stabes im Tauchrohr der Fixpunktzelle die Bildung von Kristallen an der Innenseite der Zelle erzwungen. Zur selben Zeit wurde die Temperatur des Ofens auf die Fixpunkttemperatur gestellt, um thermische Effekte zu verringern, und der Druck in der Zelle auf den Standarddruck $p_0 \pm 0,5 \text{ kPa}$ eingestellt. Wenige Minuten später ließ sich ein stabiler Temperaturwert des Thermometers als Fixpunkt festhalten.

Gelegentlich wurde diese Prozedur ohne Zugabe weiterer Verunreinigung mehrmals wiederholt, um das Lösungsverhalten zu überprüfen. Wenn sich dabei keine weitere

Änderung der Phasenübergangstemperatur feststellen ließ, konnte davon ausgegangen werden, dass sich die Verunreinigung bereits beim ersten Mal vollständig gelöst hatte.

10.3 Binäres System Indium-Magnesium

Magnesium müsste nach den Ausführungen in Kapitel 9 in Anwesenheit von Indiumoxid als Magnesiumoxid ausfallen, daher ist keine Änderung der Fixpunkttemperatur nach Zugabe von wenigen ppm Magnesium zu Indium zu erwarten. Das Phasendiagramm aus [89] enthält für das sauerstofffreie binäre System aus Indium und Magnesium einen peritektischen Punkt bei 5% Magnesium und etwa 160°C. Die Liquiduslinie hat im Randbereich einen Anstieg von rund: +0,11 mK/ppm.

Es wurde eine Midi-Fixpunktzelle mit 244,44 g Indium befüllt und deren Fixpunkttemperatur gemäß obiger Beschreibung gegen eine Indium-Fixpunktzelle bestimmt, gemäß der Beschreibung in Kapitel 6. Das Magnesium lag als 200 g-Barren mit einer Reinheit von 99,9% vor, von dem mit einem gereinigten Keramikmesser Späne abgeschabt wurden, wobei die von der Oberfläche wegen der bekannten Oxidbildung verworfen werden mussten. Die Massen der Proben, die zwischen 0,02 mg und 0,6 mg lagen, sind zusammen mit den übrigen Messwerten in Tabelle 10.2 aufgeführt. Die Konzentration der Verunreinigung bezieht sich immer nur auf die zugefügte Menge, da die anfängliche Konzentration nicht bekannt ist. Aus den Analysen des Fixpunktmaterials kann diese allerdings als unter 10 ppb abgeschätzt werden.

Die Messungen zeigen keine signifikante Fixpunkttemperaturveränderung trotz der Zugabe von über 10 ppm Magnesium, weswegen mehr als 1 mK zu erwarten gewesen wäre. Aus der Messunsicherheit der Fixpunkttemperatur von etwa 200 µK ergäbe sich ansonsten: $|m_{L,In-Mg}| < 0,02 \text{ mK/ppm}$. Die Ausführungen in Kapitel 9 dürfen daher als bestätigt gelten. Ferner sind die geringen Unterschiede von maximal 100 µK zwischen den Fixpunkttemperaturen der Midizelle und der selbstgefertigten Fixpunktzelle erwähnenswert. Die Übereinstimmung der Fixpunktwerte bestätigt, dass die Midizelle korrekte Fixpunkttemperaturen liefert und speziell Effekte durch Wärmeableitung ausreichend kompensiert werden, wie im vorhergehenden Abschnitt besprochen wurde.

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0	0	0,00	-0,05	0,2	0
0,02	0,02	0,39	-0,1	0,2	0,4
0,18	0,2	3,86	-0,2	0,2	0,57
0	0,2	3,86	-0,2	0,2	0,57
0	0,2	3,86	0	0,2	0,57

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0,07	0,27	5,22	-0,05	0,2	0,69
0	0,27	5,22	-0,1	0,2	0,69
0,33	0,6	11,59	-0,05	0,2	0,8
0	0,6	11,59	-0,1	0,2	0,8

Tabelle 10.2: Messwerte für die Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Magnesium

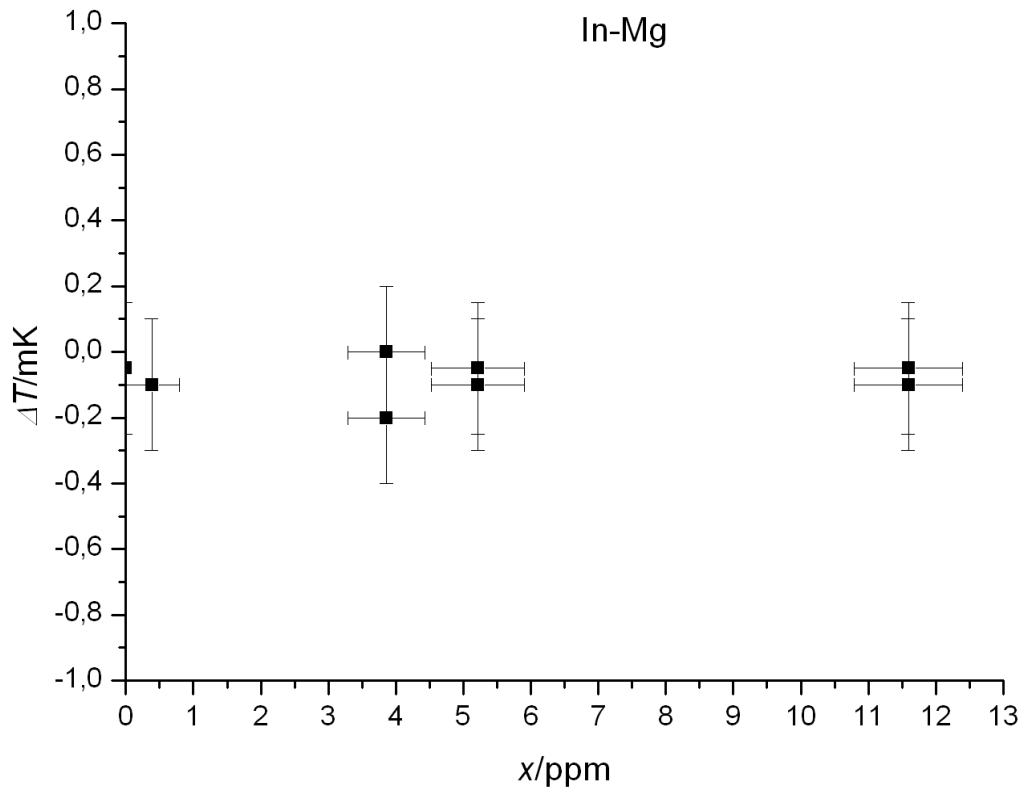


Abbildung 10.3: Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Magnesium

10.4 Binäres System Indium-Chrom

Gemäß der Daten in Tabelle 9.3 sollten in Indium auch gelöste Chrom-Spuren in Anwesenheit von Indiumoxid als Chrom-(III)-oxid ausfallen, bis die Konzentration von gelöstem Chrom im Metall einen Wert von 10^{-10} unterschreitet. Eine Beeinflussung der Fixpunkttemperatur von Indium durch Chrom sollte daher in Fixpunktzellen ausgeschlossen sein. Aus dem Phasendiagramm in [89] lässt sich ein nicht gesicherter peritektischer Punkt bei etwa 7% Chrom ablesen, der Anstieg der Liquiduskurve läge in diesem Fall in der Größenordnung von circa 1 mK/ppm.

Das Dotiermaterial lag als Chrom-Pulver mit einer Reinheit von 99,99% und mit typischen Partikeldurchmessern unter 0,25 mm vor. Auf Grund elektrostatischer Anziehungskräfte war es nicht mit mechanischen Mitteln allein möglich, gezielt Proben mit einer Masse

unter 3 mg abzuwägen und diese in die Fixpunktzelle einzubringen. Das Pulver wurde daher aus den Wägeschiffchen mit einigen Tropfen hochreinen Alkohols in die geöffnete Fixpunktzelle gespült, die daraufhin in der Laminar-Flow-Box wieder getrocknet wurde. Der verwendete Alkohol hat eine nominelle Reinheit von 99,9%, wobei weniger als 5 ppm auf nicht-flüchtige Substanzen entfallen, was durch testweises Eindampfen einiger Milliliter bestätigt werden konnte. Der Eintrag zusätzlicher Verunreinigungen durch die Flüssigkeit sollte daher klein sein im Verhältnis zu den Chrom-Proben mit Massen zwischen 0,35 mg und 1,14 mg.

Für die Messung wurde eine neue Midi-Fixpunktzelle mit 237,92 g Indium befüllt und in drei Schritten mit insgesamt über 23 ppm Chrom dotiert. Die gemessenen Fixpunkttemperaturen zeigen die Tabelle 10.4 und die Abbildung 10.5.

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0	0	0,00	0,05	0,2	0
0	0	0,00	0,05	0,2	0
0,35	0,35	3,25	0	0,2	0,37
0	0,35	3,25	-0,05	0,2	0,37
1,14	1,49	13,83	-0,25	0,2	0,52
0	1,49	13,83	-0,15	0,2	0,52
0	1,49	13,83	-0,03	0,2	0,52
1,06	2,55	23,67	-0,11	0,2	0,64

Tabelle 10.4: Messwerte für die Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Chrom

Der scheinbare Abfall der Fixpunkttemperatur von etwa $-150 \mu\text{K}$, was auf eine Steigung von $0 \geq m_{L, \text{In-Cr}} > -0,006 \text{mK/ppm}$ hinauslief, liegt im Bereich der Messunsicherheit und ist zu vernachlässigen, da eine vollständige Lösung des Chroms etliche Millikelvin Temperaturveränderung zu erwarten gelassen hätte. Ansonsten ist er möglicherweise auf die zusätzlichen Verunreinigungen durch den zugefügten Alkohol und die schlechte Reinheit des Chroms zurückzuführen. Damit bestätigt auch dieses binäre System die Berechnungen des Kapitels 9, was in diesem Rahmen genügen soll. Für die übrigen untersuchten Systeme wurden jeweils Verunreinigungen ausgesucht, für die gemäß der Tabelle 9.3 nennenswerte gelöste Mengen im Fixpunktmetall zu erwarten sind.

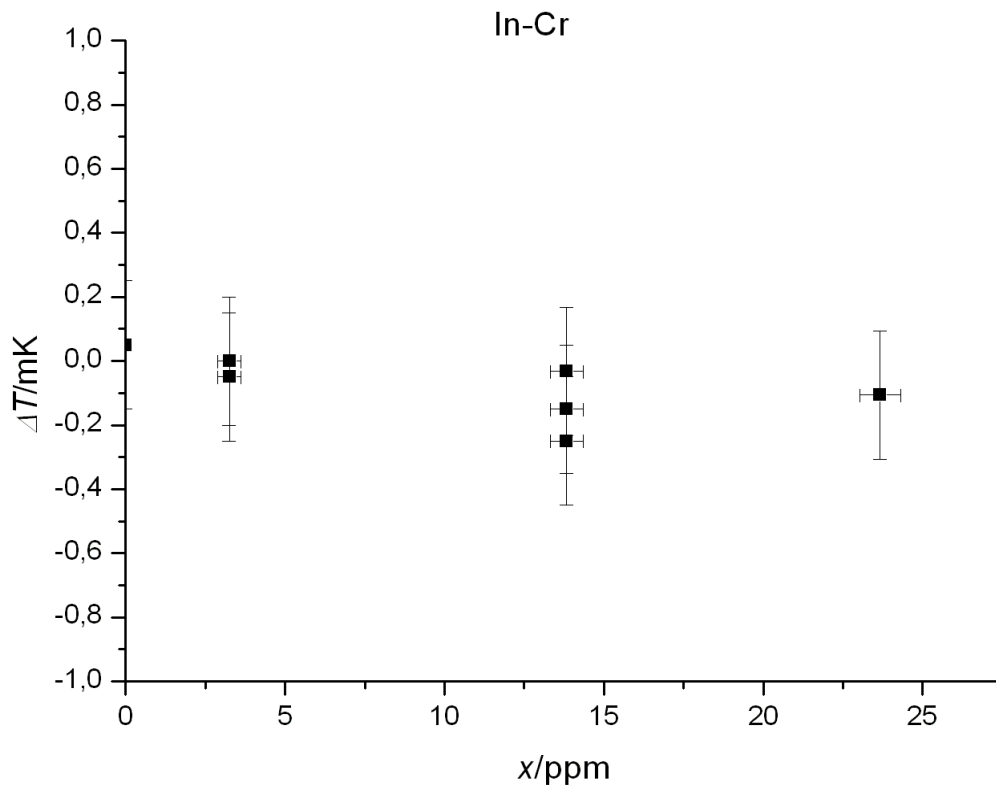


Abbildung 10.5: Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Chrom, Messwerte und lineare Regression

10.5 Binäres System Indium-Silber

Silber als Edelmetall ist in Indium löslich, auch in Anwesenheit von Indiumoxid (siehe Tabelle 9.3). Das Phasendiagramm in [89] zeigt einen eutektischen Punkt bei 4% Indium und etwa 144°C. Lineare Interpolation zwischen diesem Punkt und dem Schmelzpunkt von Indium würde zu einem Anstieg der Liquiduskurven von $m_{L, \text{In-Ag}} \approx -0,32 \text{ mK/ppm}$ führen.

Für die Messungen wurde dieselbe Zelle benutzt wie zuvor schon für das System Indium-Magnesium, da davon ausgegangen werden kann, dass deren Fixpunktmetall durch die vorangegangenen Experimente praktisch nicht verschmutzt wurde - siehe Abschnitt 10.3. Silber lag mit einer nominellen Reinheit von 99,997% als Draht vor, mit einem Durchmesser von 0,1 mm und einem spezifischen Gewicht von 0,08 g/m. Die Proben wurden mit einer gereinigten Keramikscherer bemessen und danach gewogen.

Die Tabelle 10.6 und die Abbildung 10.7 zeigen die gewonnenen Messwerte. Eine lineare Regression der Werte liefert $m_{L, \text{In-Ag}} \approx -0,60 \text{ mK/ppm}$, was über 20% unter dem Minimalwert laut Gleichung (5.3.42) liegt. Eine Abschätzung mittels dieser Gleichung

liefert: $|m_{L, \text{In-Ag}}| \leq \frac{R T_0^2}{L} \approx 0,466 \text{ mK/ppm}$. Eine Klärung steht hier aber noch aus.

Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate (Temperaturachse) bei

$\Delta T \approx 0$ belegt erneut die Qualität der Fixpunktwerte der Midi-Zelle und schließt ferner ungewollte Verunreinigungen aus, beispielsweise durch Staub in der Luft.

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0	0,00	0,00	-0,10	0,20	0,00
0,08	0,08	0,35	-0,30	0,20	0,18
0,15	0,23	1,00	-0,60	0,20	0,25
0	0,23	1,00	-0,50	0,20	0,25
0,33	0,56	2,44	-1,10	0,20	0,31
0,58	1,14	4,96	-2,85	0,20	0,35
0	1,14	4,96	-3,00	0,20	0,35
1,54	2,68	11,67	-6,86	0,20	0,39
0	2,68	11,67	-7,05	0,20	0,39
0	2,68	11,67	-7,08	0,20	0,39

Tabelle 10.6: Messwerte für die Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Silber

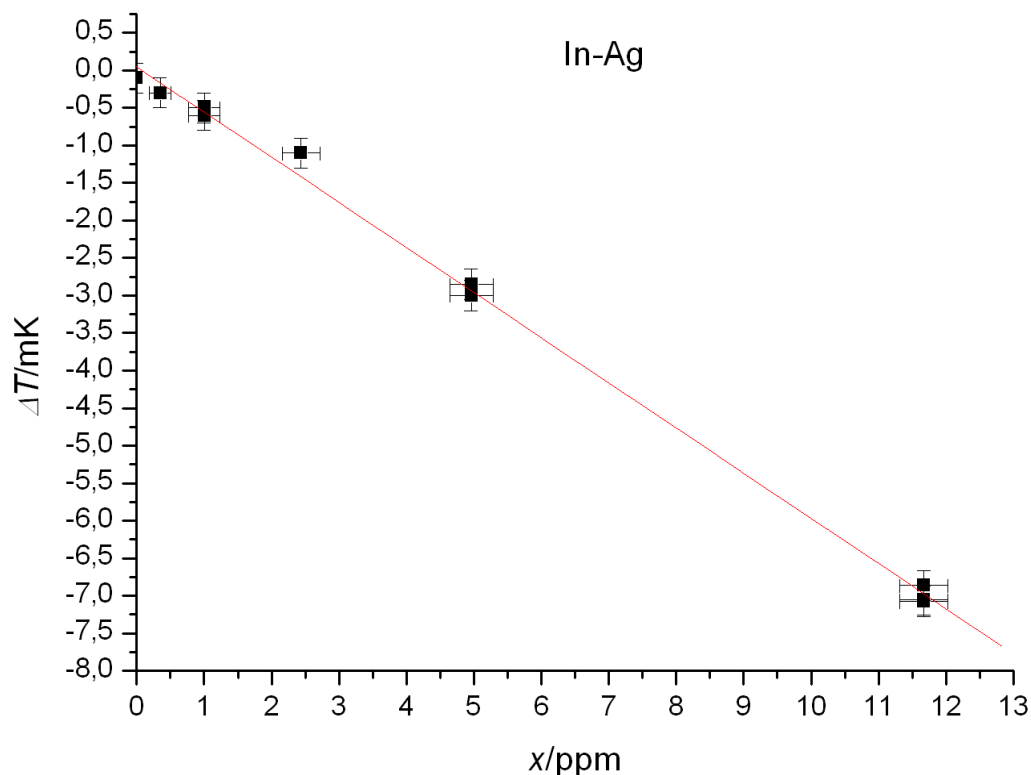


Abbildung 10.7: Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Silber, Messwerte und lineare Regression

10.6 Binäres System Indium-Kupfer

Die Phasendiagramme prognostizieren einen eutektischen Punkt im binären System Indium-Kupfer bei etwa 154°C und 1,6% Kupfer. Aus der linearen Extrapolation errechnet sich ein Anstieg von $m_{L, \text{In-Cu}} \approx -0,17 \text{ mK/ppm}$.

Die Experimente wurden ganz analog zu denen am System Indium-Silber durchgeführt. Kupferdraht mit einer nominellen Reinheit von 99,9999%, einem Durchmesser von 0,1 mm und einer spezifischen Masse von 0,07 g/m wurde verwendet und die Fixpunktzelle, an der bereits das System Indium-Chrom untersucht wurde, die aber als praktisch unverschmutzt angenommen werden kann.

Die Messergebnisse zeigen die Tabelle 10.8 und die Abbildung 10.9. Auffällig war ein sehr langsames Einlaufen in die Fixpunkttemperatur bei höheren Konzentrationen der Verunreinigung. Zum Beispiel lag die abgelesene Temperatur bei der Messung mit 4,86 ppm Kupfer noch nach einer Stunde etwa 500 μK unter dem endgültig abgelesenen Wert. Möglicherweise hat Kupfer einen hohen Diffusionskoeffizienten im festen Indium, so dass sich die Konzentration im flüssigen Metall im genannten Zeitraum anpasst. Die starke Streuung der Messwerte bei hohen Konzentrationen ist damit im Zusammenhang zu sehen.

Als Vergleichsfixpunkt diene dieselbe Indium-Fixpunktzelle wie oben, die Regressionsgerade liefert in Übereinstimmung mit den Werten der anderen Abschnitte für die unverschmutzte Midi-Zelle wieder eine Temperaturabweichung $|\Delta T| < 200 \mu\text{K}$. Der Anstieg der Regressionsgeraden ist $m_{L, \text{In-Cu}} \approx -0,75 \text{ mK/ppm}$. Auch dieser Wert weicht ebenso wie der im vorigen Abschnitt signifikant von der Abschätzung mittels Gleichung (5.3.42) ab. Dieses System sollte unbedingt noch einmal mit einem anderen Aufbau zum Vergleich untersucht werden. Bisherige Messungen sind leider nicht bekannt.

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0	0	0	-0,19	0,2	0
0,09	0,09	0,68346	-0,548	0,2	0,3
0,17	0,26	1,97444	-1,855	0,2	0,3
0	0,26	1,97444	-1,665	0,2	0,3
0	0,26	1,97444	-1,876	0,2	0,3
0,38	0,64	4,86016	-3,984	0,2	0,42
0	0,64	4,86016	-3,953	0,2	0,42
0	0,64	4,86016	-3,499	0,2	0,42
0	0,64	4,86016	(-3,173)	0,2	0,42
0	0,64	4,86016	(-3,109)	0,2	0,42

Tabelle 10.8: Messwerte für die Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Kupfer

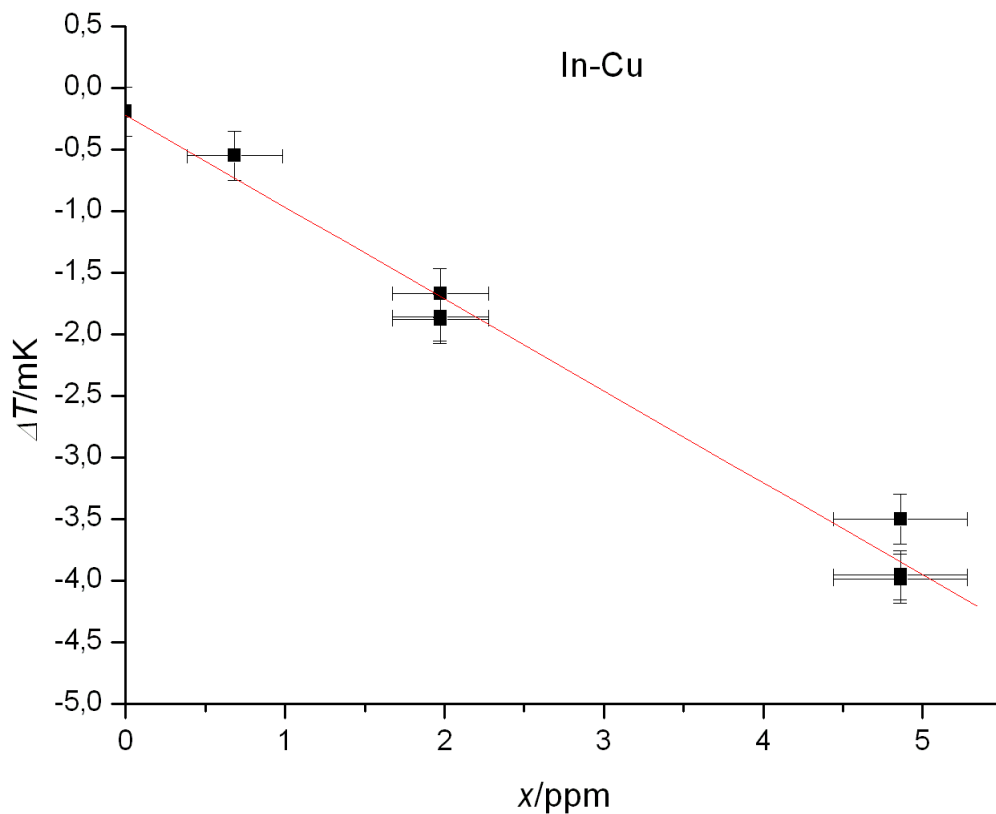


Abbildung 10.9: Dotierung eines Indium-Fixpunktes mit Kupfer, Messwerte und lineare Regression

10.7 Binäres System Zinn-Indium

Das Phasendiagramm in [89] zeigt einen peritektischen Punkt für 224°C. Die Liquiduslinie hat einen Anstieg von etwa: $m_{L,Sn-In} \approx -0,19 \text{ mK/ppm}$. Laut Tabelle 9.3 fällt Indium im Zinn-Fixpunkt als Oxid aus, allerdings erst ab einer Konzentration von über 10^{-4} , was in Fixpunktzellen nicht erreicht wird.

Für die Messungen wurde eine weitere Midi-Zelle mit 225,11 g Zinn befüllt. Als Dotiermaterial standen etwa 30 g schwere Stücke mit einer Reinheit von mindestens 99,9999% zur Verfügung, die normalerweise für die Befüllung von Fixpunktzellen gedacht sind. Für die Indium-Proben wurden davon mit einer Keramikscherer kleine Späne abgeschabt. Als Vergleichsfixpunkt diente eine Zelle des im Abschnitt 6.1 vorgestellten Typs, die mit Zinn einer Zelle älterer Bauart gefüllt wurde, denn für Vergleichsmessungen ist Reinstmetall der besten Qualität nicht erforderlich.

Erstarrungsmessungen mit dem Typ Midi-Zelle sind beim Zinn leider nicht möglich, da auf Grund der starken Unterkühlung vor dem Einsetzen der Erstarrung der Zelle zu viel Energie entzogen wird, so dass diese kaum noch die Fixpunkttemperatur in der nachfolgenden Rekaleszenzphase erreicht. Die Fixpunkttemperaturen mussten deswegen anhand des Temperaturverlaufs während des Schmelzens festgelegt werden. Um eine möglichst gleichmäßige und reproduzierbare Verunreinigungsverteilung (vergleiche Abschnitt 5.3.6)

zu erreichen (das betrifft die hinzugefügten ebenso wie die ursprünglich vorhandenen) wurde die Fixpunktzelle im geschmolzenen Zustand aus dem Ofen genommen und so mit der Raumluft schnellstmöglich erstarrt. Die Messergebnisse sind in Tabelle 10.10 und Abbildung 10.11 dargestellt. In der grafischen Darstellung auffällig sind etwas stärkere Streuungen als bei denen der anderen Fixpunktbestimmungen von etwa 200 μK . Die von Tabelle 9.3 prognostizierte Maximalkonzentration gelösten Indiums in Zinn von über 100 ppm wurde nicht erreicht.

Die lineare Regression der Werte liefert $m_{L,\text{Sn-In}} \approx -0,18 \text{ mK/ppm}$ in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus [29] von $m_{L,\text{Sn-In}} \approx -0,22 \text{ mK/ppm}$ und ebenso mit dem Wert oben, der anhand des Phasendiagramms geschätzt wurde. Da die Verbindungen aus Zinn und Indium wirtschaftlich von Bedeutung sind, war auch von einer höheren Zuverlässigkeit dieser Daten auszugehen.

$\Delta m / \text{mg}$	m / mg	x / ppm	$\Delta T / \text{mK}$	$u(\Delta T) / \text{mK}$	$u(x) / \text{ppm}$
0	0	0,00	0,66	0,3	0
0	0	0,00	0,66	0,3	0
0	0	0,00	0,49	0,3	0
0,06	0,06	0,28	0,41	0,3	0,17
0	0,06	0,28	0,42	0,3	0,17
0,34	0,4	1,84	0,03	0,3	0,25
0	0,4	1,84	-0,04	0,3	0,25
0	0,4	1,84	-0,05	0,3	0,25
0	0,4	1,84	0,14	0,3	0,25
0	0,4	1,84	0,35	0,3	0,25
0	0,4	1,84	0,30	0,3	0,25
0	0,4	1,84	0,41	0,3	0,25
0,9	1,3	5,97	-0,51	0,3	0,29
0	1,3	5,97	-0,33	0,3	0,29
0	1,3	5,97	-0,40	0,2	0,29
0	1,3	5,97	-0,49	0,3	0,29
1,13	2,43	11,16	(-1,73)	0,3	0,34
0	2,43	11,16	-1,24	0,3	0,34
0	2,43	11,16	-1,29	0,3	0,34
2,63	5,06	23,24	(-4,82)	0,3	0,38
0	5,06	23,24	(-4,40)	0,3	0,38
0	5,06	23,24	-3,90	0,3	0,38

$\Delta m/\text{mg}$	m/mg	x/ppm	$\Delta T/\text{mK}$	$u(\Delta T)/\text{mK}$	$u(x)/\text{ppm}$
0	5,06	23,24	-3,79	0,3	0,38
0	5,06	23,24	-3,76	0,3	0,38

Tabelle 10.10: Messwerte für die Dotierung eines Zinn-Fixpunktes mit Indium.

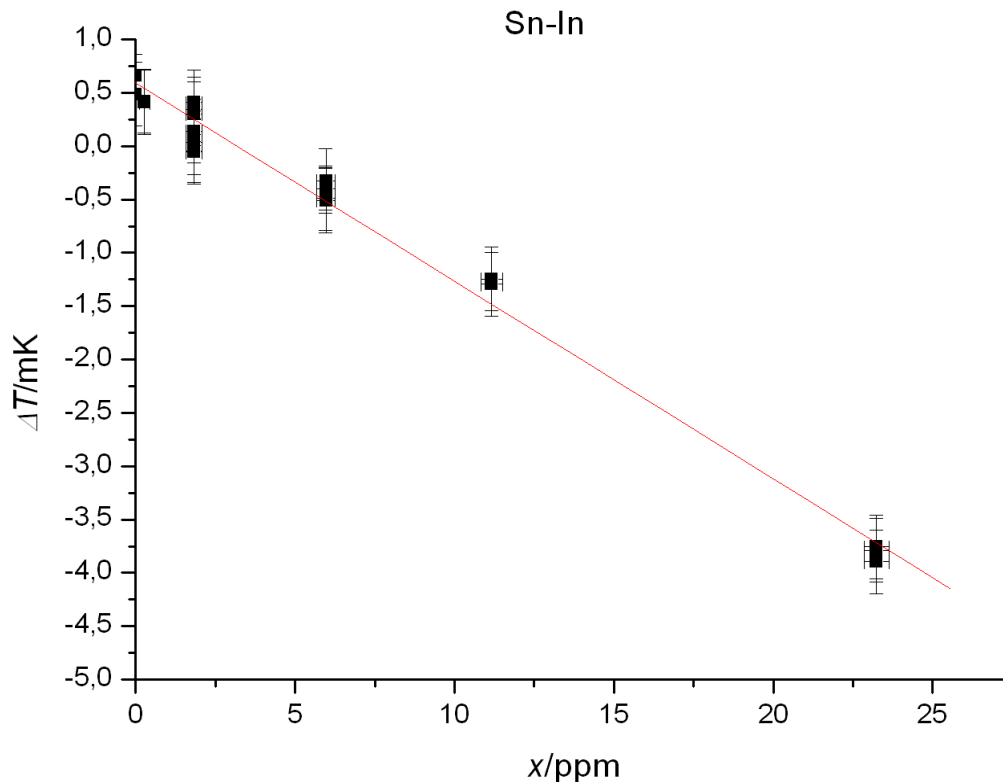


Abbildung 10.11: Dotierung eines Zinn-Fixpunktes mit Indium, Messwerte und lineare Regression

10.8 Binäres System Zink-Silber

Eine frühere Untersuchung zeigte für das System Zink-Silber ein unerwartetes und unerklärliches Verhalten [47]. Ein drastischer Abfall der Fixpunkttemperatur um 5 mK nach einer Dotierung eines Zink-Fixpunktes mit weniger als 1 ppm Silber ließ einen eutektischen Punkt bei äußerst geringen Konzentrationen erwarten, der im Widerspruch zu den bekannten Phasendiagrammen und den Ergebnissen von thermodynamischen Berechnungsprogrammen (CALPHAD) stand. Diese sagten eine Silberlöslichkeit in Zink bis etwa 5% voraus und eine damit verbundene Fixpunkttemperaturerhöhung mit einem Anstieg zwischen +0,57 mK/ppm (aus [89] beziehungsweise [103]) und +0,94 mK/ppm (berechnet mit Thermocalc [106] auf Grund der Daten in [107] [108]). In [30] wurde wenig später ein gemessener Anstieg von +0,26 mK/($\mu\text{g/g}$) veröffentlicht, was lediglich +0,43 mK/ppm entspricht. Wegen des offenbaren Widerspruchs zu den theoretischen Ergebnissen wurden die Messungen mit dem hier vorgestellten Aufbau nachvollzogen. Es wurde dazu derselbe Silberdraht wie in den vorangegangenen Abschnitten verwendet

und eine Midifixpunktzelle, die mit 205,5 g Zink befüllt wurde. Als Vergleichsfixpunkt diente ein Arbeitsnormal der PTB. Die Messwerte (siehe Tabelle 10.13 und Grafik 10.12) liefern einen Anstieg von +0,26 mK/ppm. Der Verteilungskoeffizient von Silber in Zink liegt damit gemäß Gleichung (5.3.13) bei $k_{\text{Zn-Ag}} \approx 1,5$.

$\Delta m/\text{mg}$	m/mg	x/ppm	$\Delta T/\text{mK}$	$u(\Delta T)/\text{mK}$	$u(x)/\text{ppm}$
0	0	0	0,2	0,2	0
0,04	0,04	0,12	0,5	0,2	0,12
0,4	0,44	1,30	0,85	0,2	0,17
0	0,44	1,30	0,8	0,2	0,17
1,24	1,68	4,96	1,89	0,2	0,21
0	1,68	4,96	1,88	0,2	0,21
2,68	4,36	12,86	(4,93)	0,2	0,24
0	4,36	12,86	(5,44)	0,2	0,24
0	4,36	12,86	(4,02)	0,2	0,24
0	4,36	12,86	3,78	0,2	0,24
0	4,36	12,86	3,725	0,2	0,24

Tabelle 10.13: Messwerte für die Dotierung eines Zink-Fixpunktes mit Silber. Die eingeklammerten Werte wurden nicht berücksichtigt.

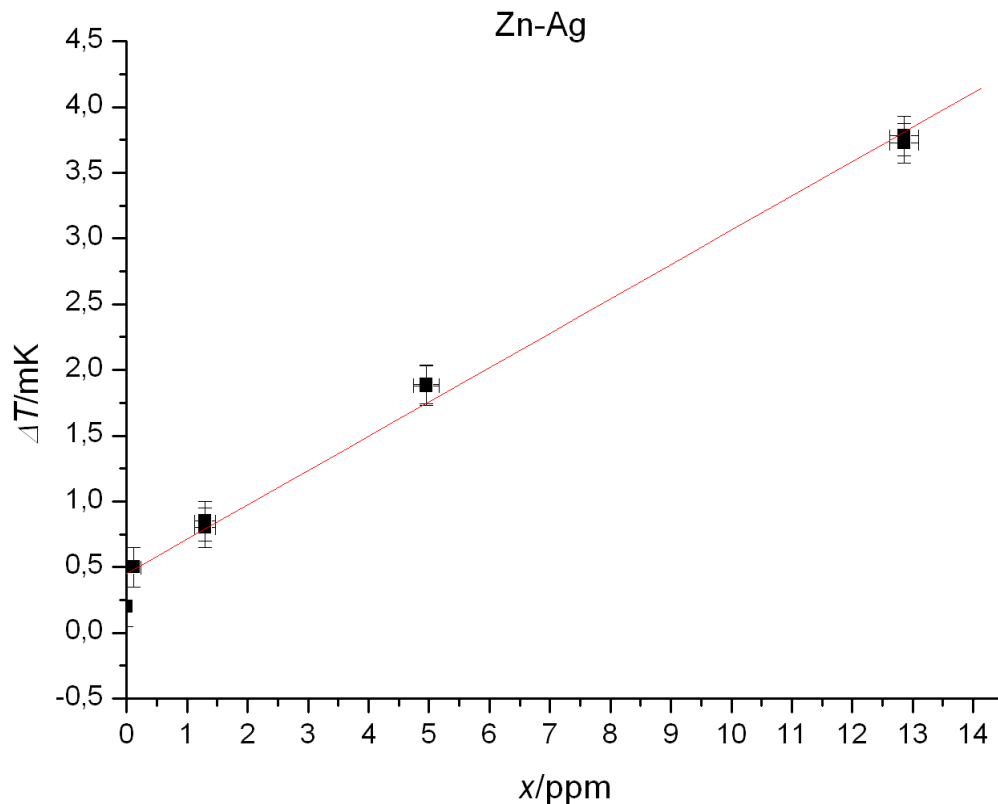


Abbildung 10.12: Dotierung eines Zink-Fixpunktes mit Silber, Messwerte und lineare Regression

Da der ermittelte Anstieg nicht mit dem oben genannten Messwert von $+0,43 \text{ mK/ppm}$ aus [30] übereinstimmt, wurde der Messpunkt bei etwa 5 ppm Silberanteil zusätzlich kritisch überprüft. Da Silber in Zink offenbar zu einer Fixpunkttemperaturerhöhung führt, muss es einen Verteilungskoeffizienten $k > 1$ haben. Dadurch könnte bei einer Erstarrung das Silber relativ früh in die feste Phase übergehen, so dass es bei der hier verwendeten Messmethode nur noch zu einem kleinen Teil berücksichtigt wird. Das Fixpunktmaterial wurde daher nach einer Schmelze bei etwa 10 K über der Fixpunkttemperatur einer schnellstmöglichen Erstarrung (unter 3 min) unterzogen, so dass von einer gleichmäßigen Verteilung der Verunreinigungen ausgegangen werden konnte, und die Temperaturentwicklung bei einer nachfolgenden Schmelze aufgenommen. Die Kurve (siehe Abbildung 10.14) zeigte nicht nur den zu erwartenden flachen Anstieg [44], sondern bestätigte abermals den Fixpunktwert mit einer Abweichung von weniger als $300 \text{ } \mu\text{K}$ (siehe Abbildung 10.14). Eine alternative Erklärung wäre nur noch, dass Teile des zugefügten Silbers das Fixpunktmaterial verlassen haben, zum Beispiel in den Kohlenstoff des Fixpunktziegels diffundiert sind (vergleiche [101]), allerdings ist das in dieser Größenordnung unwahrscheinlich (es „fehlen“ mindestens 5 ppm).

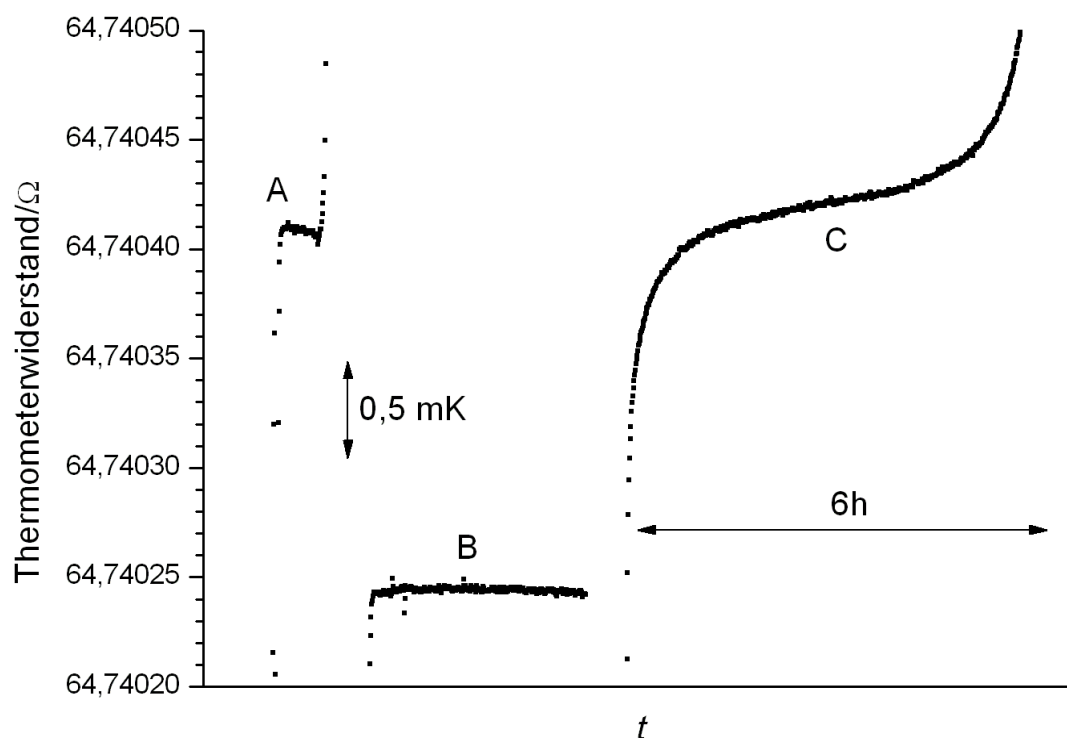


Abbildung 10.14: Vergleich zweier Fixpunktdarstellungen an einer Zink-Zelle, die mit etwa 1,24 ppm Silber dotiert wurde. A - quasiadiabatische Erstarrung wie oben beschrieben, C - Schmelze nach einer sehr schnellen Erstarrung, B - Arbeitsnormal. Näheres im Text.

10.9 Zusammenfassung

Mit dem vorgestellten Verfahren kann die Fixpunkttemperaturveränderung hochreiner Metalle durch Verunreinigungen im Konzentrationsbereich von 0,1 ppm bis 10 ppm bei deutlich verringertem Materialverbrauch bestimmt werden, wie am Beispiel von mehreren Verunreinigungen in den Fixpunkten von Indium, Zinn und Zink gezeigt wurde. Die abgeschätzten Unsicherheiten von etwa 10% sind vergleichbar mit denen anderer Experimente, die allerdings zum Teil deutlich größere Konzentrationen verwenden ([31], [30],[29],[32]), was im Hinblick auf die typischen kleinen Konzentration in den Fixpunkten kritisch zu sehen ist. Unstimmigkeiten mit den Phasendiagrammen in einigen Fällen sind zu einem Teil auf deren Unzuverlässigkeit und die Unsicherheiten beim Ablesen zurückzuführen.

Dabei muss die Wichtigkeit der Durchführung dieser Messungen betont werden. Die von verschiedenen CALPHAD-Programmen gelieferten Daten widersprechen nicht nur einander, sondern auch den Messdaten. Zudem berücksichtigen Phasendiagramme und entsprechende Rechnungen, wie sie bisher genutzt wurden, nicht die speziellen Bedingungen im Fixpunkt. Effekte wie die Kapitel 9 diskutierte Oxidfällung können so leicht übersehen werden.

Die vorgestellte Methode liefert sehr gut reproduzierbare Resultate, wie die Linearität der gewonnenen Daten in allen Fällen zeigt. Die Übereinstimmung der Fixpunktwerte der Midi-Zellen mit den zum Vergleich genutzten konventionellen Fixpunktzellen beweist, dass thermische Effekte die Temperaturwerte nicht nennenswert beeinflussen.

Die in Kapitel 9 durchgeführten Rechnungen wurden in allen hier überprüften Fällen bestätigt.

11 Glossar

Formelzeichen

a (chemische) Aktivität

F Anteil des geschmolzenen Fixpunktmetalls

f Aktivitätskoeffizient

G freie Enthalpie, Gibbssche Energie

g Erdschwerbeschleunigung, $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$

H Enthalpie, molare Enthalpie

h Höhe

h Henrysche Konstante

k spezifische Wärmeleitfähigkeit

k Verteilungskoeffizient

L molare Schmelzwärme

M molare Masse

m Anstieg einer Kurve im Phasendiagramm

n Stoffmenge

p (Umgebungs-)Druck

p_0 Standardumgebungsdruck, $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$

$p_{A/A+B}$ Strahlungsanteil, siehe Abschnitt 7.3

Q Wärmeenergie

R (absoluter) Wärmewiderstand

R elektrischer Widerstand des Thermometers

R ideale Gaskonstante

R Radius

r Radius

S Entropie, molare Entropie

T Temperatur

T_0 ideale Fixpunkttemperatur (verunreinigungsfrei, Phasengrenze, druck-korrigiert,...)

T_0 Standardtemperatur, $T_0 = 298,15 \text{ K}$, entspricht 25°C

t Zeit

t Temperatur in $^\circ\text{C}$

V_m molares Volumen

v Geschwindigkeit

W Widerstandsbeiwert

x, \vec{x} Ort

x molare Konzentration

x stöchiometrischer Faktor

y stöchiometrischer Faktor

μ chemisches Potential (=molare freie Enthalpie)

μ_i (stationärer) thermischer Durchgriff der Wärmequelle oder -senke i , siehe Abschnitt 8.4

ρ Dichte

Φ Wärmestrom (Wärmemenge pro Zeit, in W)

Ψ Phasengrenze (als Punktmenge im Ortsraum)

Bemerkung:

Die Zusammensetzungen von Mischungen und Lösungen sind immer durch molare Größen angegeben, d.h. $1\text{ ppm}=10^{-6}\text{ mol/mol}$ und $1\text{ ppb}=10^{-9}\text{ mol/mol}$. Die im Ausnahmefall verwendeten Masse-bezogenen Konzentrationen c tragen zur Kennzeichnung eine davon abweichende Einheit, zum Beispiel: $\mu\text{g/g}$.

Sonstige Indizes:

($^\circ$) unter Standardbedingungen, das heißt bei T_0 und p_0 , und reinen Phasen

90 bezogen auf die ITS-90

El beliebiges chemisches Element

f Bildungs- (Enthalpie, Entropie, usw.), d. h. bei Bildung aus den allotropisch stabilsten Phasen der konstituierenden Elemente

L Liquidus-, in der flüssigen Phase

Lab Laborumgebung

Me Fixpunktmetall

Ofen Fixpunktthermostat

Phg Phasengrenze

r Referenzfunktion

S Solidus-, in der festen Phase

Thm Thermometer beziehungsweise dessen sensitives Element

Ve Verunreinigung

Abkürzungen

ITS-90 Internationale Temperaturskala von 1990

PTB Physikalische-Technische Bundesanstalt

SPRT Standard-Platin-Widerstandsthermometer

12 Literaturverzeichnis

- [1] - Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig und Berlin: "*PTB-Mitteilungen, Sonderdruck aus dem 117. Jahrgang, Heft 3*", PTB, Braunschweig, (2007)
- [2] - D. R. White et al.: "Uncertainties in the realization of the SPRT-Sub-ranges of the ITS-90", *International journal of thermophysics* **28**, 1868-1881 (2007)
- [3] - J. Terrien: "News from the International Bureau of Weights and Measures", *Metrologia* **4**, 41 (1968)
- [4] - J. R. de Laeter et al.: "Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry* **75**, 6, 683-799 (2003)
- [5] - CCT: "Recommendation T1 (2005) to the CIPM, final version", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/05-30(rev)*
- [6] - Bureau International des Poids et Mesures: "*The international system of units, 8th edition*", BIPM, Sèvres, (2006)
- [7] - J. Fischer, B. Fellmuth: "Temperature metrology", *Reports on progress in physics* **68**, 1043-1094 (2005)
- [8] - Bureau International des Poids et Mesures: "*Supplementary Information for the ITS-90*", BIPM, Sèvres, (1990)
- [9] - E. R. Woolliams, G. Machin, D. H. Lowe, R. Winkler: "Metal (carbide)-carbon eutectics for thermometry and radiometry: a review of the first seven years", *Metrologia* **43**, R11-R25 (2006)
- [10] - B. Fellmuth, C. Gaiser, J. Fischer: "Determination of the Boltzmann constant - status and prospects", *Measurement Science and Technology* **17**, R145-R159 (2006)
- [11] - J. Fischer, S. Gerasimov, K. D. Hill, G. Machin, M. R. Moldover, L. Pitre, P. Steur, M. Stock, O. Tamura, H. Ugur, D. R. White, I. Yang, J. Zhang: "Preparative steps towards the new definition of the Kelvin in terms of the Boltzmann constant", *International journal of thermophysics* **28**, 1753-1765 (2007)
- [12] - H. Preston-Thomas: "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* **27**, 3 (1990)
- [13] - CCT-WG1: D. Ripple, B. Fellmuth, M. de Groot, Y. Hermier, K. D. Hill, P. P. M. Steur, A. Pokhodun, M. Matveyev, P. Bloembergen: "Methodologies for the estimation of uncertainties and the correction of fixed-point temperature attributable to the influence of chemical impurities", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/05-08*

- [14] - E. A. Moelwyn-Hughes: "*Physikalische Chemie*", Georg Thieme Verlag Stuttgart, (1970)
- [15] - C. K. Ma, R. E. Bedford: "Numerical analysis of the temperature gradient along a vertical solid or liquid boundary parallel to a solid/liquid phase-transition interface", *Metrologia* **33**, 319 (1996)
- [16] - P. W. Atkins: "*Physikalische Chemie*", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1996)
- [17] - D. A. McQuarrie: "*Physical chemistry: a molecular approach*", University science books, (1997)
- [18] - CCT-WG3: "Uncertainties in the Realisation of the SPRT Sub-ranges of the ITS-90", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie (in preparation)*
- [19] - http://www.unitererra.de/rutherford/tab_atr.htm
- [20] - R. Brdička: "*Grundlagen der physikalischen Chemie*", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1971)
- [21] - F.-M. Raoult: "Loi générale de congélation des dissolvants", *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **95**, 1030-1033 (1882)
- [22] - A. R. Ubbelohde: "*Melting and crystal structure*", Clarendon press, (1965)
- [23] - K. Hein, E. Buhrig (ed.): "*Kristallisation aus Schmelzen*", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, (1983)
- [24] - B. Fellmuth, K. D. Hill: "Estimating the influence of impurities on the freezing point of tin", *Metrologia* **43**, 71-83 (2005)
- [25] - A. R. Ubbelohde: "*The molten state of matter*", Wiley, (1978)
- [26] - B. Fellmuth, J. Fischer, E. Tegeler: "Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/01-02*
- [27] - J. H. van't Hoff: "Wie die Theorie der Lösungen entstand", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **27**, 6-19 (1894)
- [28] - J. J. Connolly, J. V. McAllan: "Limitations on metal fixed points caused by trace impurities", *Metrologia* **16**, 127-132 (1980)
- [29] - J. Ancsin: "Impurity dependence of the Sn-point and the properties of the Sn-Fe 'eutectic'", *Metrologia* **45**, 16-20 (2008)
- [30] - J. Ancsin: "Impurity dependence of the Zn point", *Metrologia* **44**, 303-307 (2007)
- [31] - J. Ancsin: "Impurity dependence of the aluminium point", *Metrologia* **40**, 36-41 (2003)

- [32] - P. Jimeno-Largo, P. Bloembergen, J. Ancsin: "An experimental and theoretical analysis of the effect of impurities on the adiabatic melting curve of silver", *Proceedings der Tempmeko 2004* , 233 (2004)
- [33] - W. G. Pfann: "*Zone melting*", John Wiley and sons, (1966)
- [34] - A. Ghosh: "Segregation in cast products", *Sadhana* **26** , 5-24 (2001)
- [35] - S. Mrowec: "*Defects and diffusion in solids*", Elsevier scientific publishing company, (1980)
- [36] - G. H. Gulliver: "The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys", *The journal of the institute of metals* **9**, 120-157 (1913)
- [37] - E. Scheil: "Bemerkungen zur Schichtkristallbildung", *Zeitschrift für Metallkunde* **34**, 70-72 (1942)
- [38] - J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter: "The distribution of solute in crystals grown from the melt", *The journal of chemical physics* **21**, 11 (1953)
- [39] - W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter: "The redistribution of solute atoms during the solidification of metals", *Acta metallurgica* **1**, 4, 428-437 (1953)
- [40] - V. G. Smith, W. A. Tiller, J. W. Rutter: "A mathematical analysis of solute redistribution during solidification", *Canadian Journal of Physics* **33**, 723-745 (1955)
- [41] - W. A. Tiller, R. F. Sekerka: "Redistribution of Solute During Phase Transformations", *Journal of Applied Physics* **35**, 2726-2729 (1964)
- [42] - J. D. Verhoeven, K. A. Heimes: "The initial transient in melting and solidification experiments", *Journal of crystal growth* **10**, 179-184 (1971)
- [43] - M. E. Glicksman, A. O. Lupulescu: "Dendritic growth in pure materials", *Journal of crystal growth* **264**, 541-549 (2004)
- [44] - F. Weinberg, E. H. McLaren: "The solidification of dilute binary alloys", *Transactions of the metallurgical soc. of AIME* **227**, 112-124 (1963)
- [45] - W. E. Bevs, T. W. Kritskaya, W. I. Mewius, I. W. Salli, E. S. Falkewitsch: "Anomalnaya rekaleszenziya pri kristallisazii vysokotschistych kremniya i germaniya", *Wysokotschistye Wetschestwa (Hochreine Materialien)* **3**, 73 (1989)
- [46] - E. H. McLaren, E. G. Murdock: "The freezing points of high purity metals as precision temperature standards, V. Thermal Analyses on 10 samples of tin with purities greater than 99,99+%", *Canadian Journal of Physics* **38**, 100-118 (1960)
- [47] - Workshop of the Euromet Project 732: M. Fahr, S. Rudtsch: "Influence of selective contamination on the zinc fixed point" (2006), http://www.metrodiff.org/docs/workshop/martin_fahr_ptb.pdf

- [48] - S. Rudtsch, M. Fahr, J. Fischer, T. Gusarova, H. Kipphardt, R. Matschat: "High-purity fixed points of the ITS-90 with traceable analysis of impurity contents", *International journal of thermophysics* **29**, 139-150 (2008)
- [49] - CCT-WG1: B. W. Mangum, P. Bloembergen, M. V. Chattle, P. Marcarino, A. P. Pokhodun: "Recommended techniques for improved realization and intercomparisons of defining fixed points", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/96-08*
- [50] - CCT-WG1: B. W. Mangum, P. Bloembergen, B. Fellmuth, P. Marcarino, A. I. Pokhodun: "On the influence of impurities on fixed-point temperatures", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/99-11*
- [51] - B. Fellmuth: "Comments on the underestimation of the change of fixed-point temperatures by impurities due to a non-justified application of Raoult's law", *Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie CCT/03-12*
- [52] - N. E. B. Cowern, K. T. F. Janssen, G. F. A. van de Walle, D. J. Gravesteijn: "Impurity diffusion via an intermediate species: The B-Si system", *Physical review letters* **65**, 19, 2434-2437 (1990)
- [53] - K. D. Hill, A. G. Steele: "The triple point of xenon", *Proceedings der Tempmeko 2004*, 153-158 (2004)
- [54] - E. H. McLaren, E. G. Murdock: "Radiation effects in precision resistance thermometry", *Canadian Journal of Physics* **44**, 2631 (1966)
- [55] - R. J. Berry: "Effect of Pt oxidation on Pt resistance thermometry", *Metrologia* **16**, 117-126 (1980)
- [56] - J. Ancsin, K. D. Hill: "Contamination of platinum resistance thermometers by silver", *Metrologia* **30**, 507-509 (1994)
- [57] - D. Heyer et al.: "Intercomparison of the Realization of the ITS-90 at the Freezing Points of Al and Ag among European NMIs", *International Journal of Thermophysics* **28**, 1964 (2007)
- [58] - G. Bongiovanni, L. Crovini, P. Marcarino: "Effects of Dissolved Oxygen and Freezing Techniques on the Silver Point", *Metrologia* **11**, 125 (1975)
- [59] - http://www.setra.com/tra/pro/p_ba_370.htm
- [60] - J. Ancsin: "ITS-90:the instability of the Al point", *Metrologia* **40**, 232-234 (2003)
- [61] - Y. Waseda (ed.), M. Isshiki (ed.): "*Purification process and characterization of ultra high purity metals*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, (2002)
- [62] - E. Renaot, M. H. Valin, M. Elgourdou: "Influence of impurities and filling protocol on

the aluminium fixed point", *International journal of thermophysics* , ((in press))

- [63] - V. Batagelj, J. Bojkovski, J. Drnovsek: "The numerical analyses of the temperature gradients inside the fixed-point cell", *Proc. Tempmeko 2004* , (2004)
- [64] - H. K. Lee, K. S. Gam, C. Rhee: "Realization of the indium freezing point", *Metrologia* **28**, 413-417 (1991)
- [65] - J. Ancsin: "Equilibrium melting curves of silver using high-temperature calorimeters", *Metrologia* **38**, 1-7 (2001)
- [66] - M. Takiya: "Mesure Précise du Point de Congélation de l'Argent avec un Thermomètre à Résistance de Platine", *CCT, 12e session, Annexe T30*
- [67] - F. Stelzer: "*Wärmeübertragung und Strömung*", Verlag Karl Thieme München, (1971)
- [68] - G. Ramm, H. Moser, R. Vollmert: "Computer-controlled inductive bridge standard for calibrating AC resistance thermometry bridges at low frequencies", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **56**, 2, 547-550 (2007)
- [69] - M. Fahr, S. Rudtsch: "A new method for the quantification and correction of thermal effects on the realisation of fixed-points", *International Journal of Thermophysics* **29**, 123-138 (2008)
- [70] - J. V. Widiatmo, H. Katsuhiko, M. Arai: "Assessment of high temperature metal fixed-points on the basis of continuous freezing method [sic]", *Proceedings der Tempmeko 2004* , 239-244 (2004)
- [71] - K. Yamazawa, J. V. Widiatmo, M. Arai: "Thermal analysis of the heater-induced realization of the tin fixed-point", *International journal of thermophysics* **28**, 1941-1956 (2007)
- [72] - J. V. Widiatmo, K. Harada, K. Yamazawa, M. Arai: "Impurity effect in silver-point realization", *International journal of thermophysics* **29**, 158-170 (2008)
- [73] - K. Yamazawa, J. Widiatmo, J. Tamba, M. Arai: "Limits of the SIE and the thermal analysis on impurity effect evaluation", *CCT/08-03*
- [74] - C. Gerthsen, H. Vogel (ed.): "*Physik*", Springer-Verlag, (1997)
- [75] - A. J. Dalhuijsen, A. Segal: "Comparison of finite element techniques for solidification problems", *International journal for numerical methods in engineering* **23**, 1807 (1986)
- [76] - V. Le Sant, R. Morice, G. Failleau: "Modelling of transient heat transfer in temperature fixed points: indium cell design", *International journal of thermophysics* , (2008, in press)
- [77] - P. A. Tipler: "*Physik*", Spektrum Akad. Verl., (1994)

- [78] - H. Lindner, H. Brauer, C. Lehmann: "*Elektrotechnik - Elektronik*", VEB Fachbuchverlag Leipzig, (1988)
- [79] - W. Demtröder: "*Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2006)
- [80] - L. Wolber, B. Fellmuth: "Influence of the freezing and annealing conditions on the realization of cryogenic triple points", *International journal of thermophysics* **29**, 82-92 (2008)
- [81] - J. Ancsin: "Manipulating the melting behavior of metal-metal eutectics", *International journal of thermophysics* **29**, 181-189 (2008)
- [82] - J. V. Nicholas, D. R. White: "*Traceable temperatures, An introduction to temperature measurement and calibration*", John Wiley and sons, Ltd., (2001)
- [83] - http://www.bph.hbt.arch.ethz.ch/Filep/Waerme/Waerme_Bauwerk/InstationaerDurchgriff.html
- [84] - R. Morice, G. Bonnier, J. C. Barbaras, N. Fleurence, V. Le Sant, P. Ridoux, J. R. Filtz: "Realization of the indium fixed point by an adiabatic technique", *International journal of thermophysics*, (2008, in press)
- [85] - A. G. Ivanova, A. U. Ilin: "Influence of the realising method on the freezing temperature of zinc", *Measurement techniques* **47**, 1096 (2004)
- [86] - X. Li, M. Hirst 1996 NCSL Workshop and symposium, <ftp://ftp.hartscientific.com/publications/cfpmpsn.pdf>
- [87] - J. T. Zhang, S. Rudtsch, M. Fahr: "The influence of antimony on the tin point", *International Journal of Thermophysics* **29**, 151-157 (2008)
- [88] - E. H. McLaren: "The freezing points of high purity metals as precision temperature standards, II. An investigation of the freezing temperatures of zinc, cadmium, and tin", *Canadian Journal of Physics* **35**, 1086-1106 (1957)
- [89] - ASM International: "*Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Plus Updates*", auf CD-ROM, (1996)
- [90] - Y. Austin Chang, K. Fitzner, M.-X. Zhang: "The solubility of gases in liquid metals and alloys", *Progress in Materials Science* **32**, 97-259 (1988)
- [91] - Roland Dittmeyer (ed.), Wilhelm Keim (ed.), Gerhard Kreysa (ed.), Alfred Oberholz (ed.): "*Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 6a: Metalle*", Viley-VCH, (2006)
- [92] - R. E. Dickerson et. al., H.-W. Slichting (übers. und bearb.): "*Prinzipien der Chemie*", Walter de Gruyter, Berlin, New York, (1988)

- [93] - R. Lide (ed.): "*CRC Handbook of Chemistry and Physics*", CRC-Press, (2003)
- [94] - H. J. T. Ellingham: "Reducibility of Oxides and Sulphides in Metallurgical Processes", *J. Soc. chem. Ind., London* **63**, 125 (1944)
- [95] - F. D. Richardson, J. H. E. Jeffes: "The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0°C to 2400°C: I-Oxides", *journal of the iron and steel institute* **160**, 261 (1948)
- [96] - http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php
- [97] - <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/gase/gasekatalog/stoffe/argon.html>
- [98] - G. Gattow, M. Dräger: "Über die Bildungsenthalpie von SeO₂ und die Umwandlungswärmen der Selen-Modifikationen", *Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie* **343**, 55-57 (1966)
- [99] - S. N. Hajiev: "Über die Bildungsenthalpie von SeO₂", *Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie* **343**, 50-54 (1966)
- [100] - private Kommunikation mit Ute Noatsch
- [101] - A. Burdakin, M. Sakharov, B. Khlevnoy, S. Ogarev, V. Sapritsky, A. Elyutin: "Investigation of impurity elimination effect in metal-carbon alloys", *International journal of thermophysics* **29**, 958-968 (2008)
- [102] - S. Gerasimov, A. Pokhodun, E. Renaot: "The influence of crucible material on aluminium composition", *International journal of thermophysics* **28**, 1957-1963 (2007)
- [103] - H. Okamoto: "*Phase Diagrams for Binary Alloys*", ASM International, (2000)
- [104] - W. Hume-Rothery, E. Anderson: "Eutectic compositions and Liquid immiscibility in certain binary alloys", *Philosophical Magazine* **5**, 52, 383-405 (1960)
- [105] - J. Ancsin, M. Tischler, S. G. Petkovic, J. F. N. Santiago: "Comparing fixed points of the ITS-90 as realized in Canada, Argentina and Brazil", *Metrologia* **38**, 555-566 (2001)
- [106] - <http://www.thermocalc.com>
- [107] - V. T. Witusiewicz, S. G. Fries, U. Hecht, A. Drevermann, S. Rex: "Enthalpies of formation measurements and thermodynamic description of the Ag-Cu-Zn system", *Int. J. Mat. Res.* **97**, 556 (2006)
- [108] - private Kommunikation mit H. G. Schmitz von der Access GmbH, Aachen

13 Anhang A

Nützliche Konstanten der Fixpunkte (aus [18])

Fixpunkt	M /(g·mol ⁻¹)	T_{90}/K	$t_{90}/^{\circ}C$	$W_r(T_{90})$	dW_r/dT_{90} /K ⁻¹	L /kJ·mol ⁻¹	RT_0^2/L /K	dT/dp /(10 ⁻⁸ K·Pa ⁻¹)	dT/dh /(10 ⁻³ K·m ⁻¹)	$\rho_L(T_0)$ /(kg·l ⁻¹)	$\rho(20^{\circ}C)$ /(kg·l ⁻¹)	$\Delta V/V$ / %
H ₂	2,01588	13,8033	259,3467	0,00119007	0,000241	0,117	14	34	0,25	0,0770		10,2
Ne	20,1797	24,5561	248,5939	0,00844974	0,001227	0,335	15	16	1,9	1,2		15,6
O ₂	31,9988	54,3584	218,7916	0,09171804	0,003903	0,444	55	12	1,5	1,3		4,5
Ar	39,948	83,8058	189,3442	0,21585975	0,004342	1,188	49	25	3,3	1,4		13,8
Hg	200,59	34,3156	38,8344	0,84414211	0,004037	2,301	198	5,4	7,1	13,691	13,546	3,6
H ₂ O	18,01528	273,16	0,01	1,00000000	0,003989	6,008	103	-7,5	-0,73	0,9998	0,9982	8,3
Ga	69,723	302,9146	29,7646	1,11813889	0,003952	5,585	136	-2,0	-1,2	6,09	5,91	3,2
In	114,818	429,7485	156,5985	1,60980185	0,003801	3,291	467	4,9	3,3	7,023	7,29	2,3
Sn	118,710	505,078	231,928	1,89279768	0,003713	7,162	296	3,3	2,2	7,000	7,285	2,7
Zn	65,409	692,677	419,527	2,56891730	0,003495	7,068	564	4,3	2,7	6,575	7,135	4,6
Al	26,981538	933,473	660,323	3,37600860	0,003205	10,79	672	7,0	1,6	2,377	2,698	7,2
Ag	107,8682	1234,93	961,78	4,28642053	0,002841	11,3	1124	6,0	5,4	9,346	10,49	4,8

14 Anhang B

```
// C-Programm für die Monte-Carlo-Simulation
// der Strahlung in einem teilweise sandgestrahlten Tauchrohr einer Fixpunktzelle

#include <iostream>
using namespace std;
#include <math.h>
#include <time.h>

#define DEBUG 1
// 0 - still
// 1 - nur Fehlermeldungen
// 2 - alle Details der Rechnungen

#define PI 3.141592653589793
// Brechzahl (Quarzglas bei Raumtemperatur)
#define N 1.46
// Anzahl Photonen
#define ANZAHL 10000000
// Innendurchmesser des Rohres
#define DINNEN 4.3
// Aussendurchmesser des Rohres
#define DAUSSEN 5.0

int main() {
    srand(time(0));
    double alpha, beta, gamma, delta, epsilon;
    int anzahlA=0, anzahlB=0, anzahlRestA=0, anzahlRestI=0;
    double pA=0, pB=0, pRest=0, p;

    for (int i=0; i++<ANZAHL;) {
        // Startwinkel in Ebene senkrecht zur Rohrrichtung, d.h. Ebene(Umfang, Radius)
        alpha=double(rand())/RAND_MAX*PI/2;
        if(DEBUG>=2) printf("alpha= %.9lf, ", alpha*180/PI);
        // Startwinkel in Ebene laengs zur Rohrrichtung, d.h. Ebene(Hoehe, Radius)
        beta=double(rand())/RAND_MAX*PI/2;

        if(DEBUG>=2)printf("beta= %.9lf, ", beta*180/PI);
        // Auftreffwinkel Aussenseite in 3D bzgl. Lot
        epsilon=atan(1/sqrt(1.0/tan(alpha)/tan(alpha)+1.0/tan(beta)/tan(beta)));
        if(DEBUG>=2)printf("epsilon= %.9lf, ", epsilon*180/PI);
        // Strahlungsleistung in diese Richtung
        p=sin(epsilon);
        // Bedingung: Totalreflexion an Aussenseite
        if(cos(epsilon)*N<1) {
            if(DEBUG>=2) printf("%s", "ist weder A noch B. \n");
            anzahlRestA++; pRest+=p;continue;}
        // Bedingung: passiert den Spalt zwischen Innen- und Aussenseite
        if (cos(alpha)>DINNEN/DAUSSEN) {
            if(DEBUG>=2) printf("%s", "ist Typ A. \n");
            anzahlA++; pA+=p;continue;}
        // Auftreffwinkel Innenseite in Ebene senkrecht z. Rohrrichtung, (=Ebene(Umfang,Radius)), bzgl. Lot
        delta=asin(cos(alpha)*DAUSSEN/DINNEN);
        if(DEBUG>=2)printf("delta=%.9lf, ", delta*180/PI);
```

```

// Auftreffwinkel Innenseite in 3D bzgl. Lot
gamma=atan(sqrt(tan(delta)*tan(delta)+1/tan(beta)/tan(beta)));
if(DEBUG>=2)printf("gamma=%.9lflf, ", gamma*180/PI);
//Bedingung: Totalreflexion an Innenseite (wird aus geometrischen Gruenden immer erfuehlt)
if (sin(gamma)*N>=1) {
    if(DEBUG>=2) printf("%s", "ist Typ B.\n");
    anzahlB++; pB+=p;continue;}
else {
    if(DEBUG>=2) printf("%s", "ist weder A noch B.\n");
    anzahlRestI++;pRest+=p;continue;}
if (DEBUG>=1) printf("%s", "Fehler in den Parametern oder im Programm. Abbruch. ");
return -1;}

printf ("Innendurchmesser=%lf Aussendurchmesser=%lf Brechungsindex=%lf.\n", DINNEN, DAUSSEN, N);
printf ("%i %s", ANZAHL, "Versuche mit zufaelligen Winkeln gerechnet, davon waren " );
printf ("%i %s %i %s %i %s %i %s", anzahlA, "Typ A,", anzahlB, "Typ B,", anzahlRestA,
        "ohne Totalreflexion aussen, und weitere", anzahlRestI, "ohne Totalreflexion innen. \n" );
printf ("%s %.9lf\n", "Strahlungsleistungsverhaeltnis A/(A+B):", double(pA)/(pA+pB));
return 0;
};

```